

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. Ueber das Dampfcalorimeter;
von R. Bunsen.

(Hierzu Taf. I Fig. 1.)

Dass die Condensation gesättigten Wasserdampfes von constanter Temperatur nicht schon längst als calorimetrisches Maass benutzt worden ist, dürfte in dem Umstande seine Erklärung finden, dass sich der Verwerthung dieses Principis ungewöhnlich grosse Schwierigkeiten entgegenstellen. Hrn. J. Joly in Dublin gebührt das Verdienst, in dem eben erschienenen Novemberheft 1886 der Proc. Roy. Soc. zuerst eine solche Methode beschrieben und deren Werth durch zahlreiche Versuche ausser Zweifel gesetzt zu haben. Ich selbst habe mich schon vor längerer Zeit bei Gelegenheit einer durch andere Untersuchungen unterbrochenen Vorarbeit zur Bestimmung der latenten Wärme von Dämpfen mit demselben Gegenstande eingehend beschäftigt und freue mich, constatiren zu können, dass meine damaligen Versuche eine vollständige Bestätigung der von Joly erhaltenen Resultate ergeben haben.

Da ich die Hauptschwierigkeit, welche auf diesem Gebiete zu überwinden war, auf einem anderen als dem von Joly eingeschlagenen Wege beseitigt habe, so halte ich es selbst nach dem Erscheinen der Joly'schen Arbeit nicht für überflüssig, meine Versuche, und zwar ganz in der Form, wie sie seit Jahresfrist bei mir zur Redaction bereit gelegen haben, im Folgenden zu veröffentlichen:

Wird ein Körper, dessen Temperatur t , und dessen Gewicht G_k ist, in gesättigtem Wasserdampf, der die Temperatur t_1 besitzt, von t auf t_1 erhitzt, so nimmt derselbe:

$$\sigma_k G_k (t_1 - t)$$

Wärmeeinheiten auf, wo σ_k die mittlere specifische Wärme des Körpers bedeutet. Bezeichnet man mit L die latente Wärme des Wasserdampfes bei t_1 , mit \mathcal{G}_w das Gewicht des durch die Wärmeabgabe condensirten Wassers, so ergibt sich zwischen den abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen die Gleichung:

$$(1) \quad \mathcal{G}_w L = \sigma_k \mathcal{G}_k (t_1 - t).$$

Das in den Dampf eingetauchte Gefäss, in welchem sich der Körper vom Gewichte \mathcal{G}_k befindet, und welches zugleich zur Aufnahme und späteren Wägung des condensirten Wasserdampfes dient, habe das Gewicht \mathcal{G}_p , und die Substanz, aus der es besteht, die specifische Wärme σ_p ; handelt es sich um einen im Dampfe zu erhaltenden flüssigen Körper vom Gewichte \mathcal{G}_k , so muss dieser von einer zugeschmolzenen Glashülle umgeben sein; ist das Gewicht dieser Hülle \mathcal{G}_g , und die specifische Wärme derselben σ_g , so ergibt sich für diesen Fall die Gleichung:

$$(2) \quad \mathcal{G}_w L = (\sigma_k \mathcal{G}_k + \sigma_p \mathcal{G}_p + \sigma_g \mathcal{G}_g) (t_1 - t).$$

Von den in diese Gleichung eingehenden Grössen ist die Constante L von Regnault mit grosser Schärfe festgestellt; \mathcal{G}_k , \mathcal{G}_p , \mathcal{G}_g lassen sich durch Wägung, t_1 als gegebene Function des herrschenden Barometerstandes P_1 und t durch Thermometerbeobachtungen leicht bestimmen. Dagegen stellen sich der Bestimmung von \mathcal{G}_w grosse Schwierigkeiten entgegen, die einer eingehenden Erwägung bedürfen: Gefässe von Glas oder Porcellan lassen sich zum Aufsammeln und Wägen des condensirten Wassers, dessen Gewicht \mathcal{G}_w zu bestimmen ist, nicht verwenden, weil sie wie in ihrem Innern, so auch an ihrer Aussenseite Wasser condensiren, das sich durch Abtropfen der Wägung entzieht. Diesen Uebelstand zeigen zwar Gefässe von künstlichem Bimsstein oder Thonzellenmasse nicht; sie können sogar, selbst bei sehr kleinen Dimensionen zwei und mehr Gramm Wasser einsaugen, ohne sich an ihrer Oberfläche mit einer abtropfenden Wasserschicht zu bedecken. Ihre Verwendung bringt aber den die Versuche gefährdenden Uebelstand mit sich, dass sie eine sehr grosse specifische Wärme besitzen, bei der Be-

netzung sich erwärmen und ihrer hygroscopischen Eigenschaften wegen nur sehr schwer von den letzten Spuren Feuchtigkeit zu befreien sind, die bei der grossen specifischen Wärme des Wassers eine Quelle erheblicher Fehler werden kann. Alle diese Uebelstände fallen hinweg, wenn man die Dampfcondensation in einem Körbchen von engmaschigem Platindrahtnetz vornimmt. Man stellt sich dieses 20 mm weite und 50 mm hohe Körbchen leicht dadurch her, dass man das Netz um ein gewöhnliches Probirglas von entsprechender Grösse wickelt und an der Bodenwölbung des Probirglases zu einem Knäuel zusammendreht. Senkt man ein solches an einem möglichst feinen Platindraht hängendes Körbchen, welches nur 8 bis 9 g wiegt, in gesättigten, ein Gefäss durchströmenden Wasserdampf, so kann man 0,2 bis 0,3 g Wasser ohne allen Verlust daran sich condensiren lassen. Wiederholt man aber den Versuch, während das Körbchen eine Substanz von erheblichem Gewicht und grosser specifischer Wärme enthält, und demzufolge die Condensation grammweise erfolgt, so findet ein Abtropfen statt. Dasselbe lässt sich indessen leicht und vollständig beseitigen, wenn man das Körbchen innen am Boden mit dicker, keine Löcher und Risse zeigender Platinfolie so weit ausfüttert, dass sich darin mehrere Gramm Wasser ansammeln können. Diese einfache Vorrichtung bietet zugleich den Vortheil, dass der die Maschen des Drahtkorbes frei durchströmende Dampf die kleine Menge der vom Drahtkorbe miteingeführten atmosphärischen Luft momentan verdrängt. Gelingt auf diese Weise das Aufsammeln des condensirten Wassers leicht und sicher, so stellen sich dagegen der Wägung desselben besondere Hindernisse entgegen. Das an dem feinen Platindraht hängende Körbchen mit dem darin condensirten Wasser ohne Verlust aus dem Dampfe zu entfernen und in einem verschliessbaren Gläschen zu wägen, ist völlig unausführbar, da das 100° C. heisse Wasser bei dem Transport durch die Luft selbst in weniger als $\frac{1}{10}$ Secunde schon so viel durch Verdampfung an Gewicht verliert, dass dadurch jede Bestimmung von G. illusorisch wird. Es bleibt daher nur noch der eine Ausweg übrig, die Wägung des condensirten Wassers in

dem strömenden Dampfe selbst vorzunehmen. Die Schwierigkeiten, denen man auf diesem Wege begegnet, sind zwar gross, lassen sich aber, wie die nachstehenden Betrachtungen zeigen werden, so vollständig beseitigen, dass die Wägungen im Dampfstrome denen in Luft an Genauigkeit und Einfachheit kaum nachstehen:

Man erzeugt den Dampfstrom in dem mit Wasserstandsmesser versehenen Blechgefäss *A* Taf. I Fig. 1 und lässt ihn durch das mit einem Siebdiaphragma versehene Blechgefäss *B* streichen. Bei seinem Austritt aus der Oeffnung *o* bildet derselbe eine hoch aufwirbelnde Dampfwolke. Da infolge dessen die nahe über der Oeffnung *o* befindliche Wage *C* schon in einigen Secunden von dem Wasser der Dampfwolke benetzt und zum Wägen ganz unbrauchbar werden würde, so bietet sich die Aufgabe dar, den Dampfstrahl oberhalb der Oeffnung *o* so vollständig zu beseitigen, dass sich dicht unterhalb der Wage *C* eine Schicht unveränderter Zimmerluft befindet. Man erreicht dies sicher und vollständig dadurch, dass man seitlich in gleicher Höhe mit der Oeffnung *o* ein abwärts geführtes Rohr *r* münden lässt, dessen anderes Ende mit einem gewöhnlichen engen, durch eine Gasflamme erhitzten Mauerschornstein in Verbindung gesetzt ist. Der aus der Mündung vertical hervordringende Dampfstrahl wird dadurch horizontal abgelenkt und so vollständig aufgesogen, dass man durch den blossen Anblick nicht mehr unterscheiden kann, ob über der Mündung *o* Dampf vorhanden ist, oder nicht. Die Aspiration bewirkt zugleich, dass eine Luftschicht von der Temperatur des Zimmers sehr langsam unter dem Boden der Wage hinstreicht.

Eine weitere Störung, die zu beseitigen ist, wird durch den Druck verursacht, welchen der aufwärts strömende Dampf auf das in demselben hängende, an der Wage mittelst des feinen Platindrahtes befestigte Platinkörbchen ausübt. Dieser Druck *m* hängt von der Geschwindigkeit des Dampfstromes ab und ist daher eine Function des den Dampfstrom erzeugenden, in der Zeiteinheit verdampften Wassers. Um ein für allemal diese Function zu bestimmen, habe ich zunächst den Druck *m* in Milligrammen bestimmt, welchen Luftströme

von verschiedener gemessener Geschwindigkeit auf den Platinkorb im Dampfgefässe *B* ausüben. Das Gefäss *B* wurde zu diesem Zwecke mit einem grossen, verschieden belasteten Blasebalg, wie er zu akustischen Versuchen benutzt zu werden pflegt, verbunden und mittelst einer zwischen Gefäss *B* und Blasebalg eingeschalteten Gasuhr die während der verschiedenen, in Minuten beobachteten Zeitintervalle $t_1 - t$ das Gefäss *B* durchströmenden Luftvolumina v in Cubikcentimetern gemessen. Die mittelst eines Quetschhahns regulirte durchgetriebene Luft wurde genau in derselben Weise, wie der Dampf, in horizontaler Richtung abgesogen, während der mit 30 g Platin beschwerte, an der Wage hängende Platinkorb sich im Mittelpunkte des von der Luft durchströmten Gefässes *B* befand. Die durch Schwingungen bestimmte Gewichts-differenz des beschwerten Platinkorbes in ruhender und in strömender Luft gab den jedesmaligen Druck m in Milligrammen, welcher von der strömenden Luft im entgegengesetzten Sinne der Schwere ausgeübt wurde. Die Geschwindigkeit h der benutzten Luftströme, d. h. die Geschwindigkeit, welche eine Luftschicht von dem Querschnitt des Gefässes *B* in der Secunde zurücklegte, ergibt sich, wenn man die Höhe h eines Cylinders berechnet, der den Querschnitt des Gefäss *B* (66,4. Quadratcentimeter) und den Inhalt v des in der Secunde durchströmenden Luftvolumens besitzt. Die für sechs Geschwindigkeiten des Luftstromes erhaltenen Werthe von v , h , n , m waren folgende.

Tabelle I.

Nr. der Beob.	v	h	m	Nr. der Beob.	v	h	m
1	* 30,0	0,451	0,0	4	250,0	3,760	0,94
2	58,3	0,877	0,0	5	361,6	5,441	1,17
3	126,7	1,905	0,1	6	499,9	7,519	1,89

Es zeigt sich in dieser Zusammenstellung, dass eine Geschwindigkeit des Luftstromes von 0,45 bis 0,88 cm in der Secunde gar keinen bemerkbaren Einfluss hat, die Geschwindigkeit von 1,9 cm einen Einfluss ausübt, der noch innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, und dass erst die

Geschwindigkeit von 7,5 cm, welche der Dampf, wie weiter unten mitgetheilte Versuche zeigen, selbst bei dem heftigsten Sieden des Wassers niemals erreicht, einen Fehler von noch nicht 2 mg verursacht. Dieses Ergebniss legt es nahe, bei den Versuchen den Dampf durch so gelindes Sieden zu erzeugen, dass seine Geschwindigkeit im Gefässe *B* unter 2 cm in der Secunde liegt, was durch einen grösseren Querschnitt des Gefässes leicht zu erreichen sein würde. Allein wollte man den Wägungsfehler auf diese Weise ganz beseitigen, so würde man Gefahr laufen, einen viel grösseren herbeizuführen. Durch die Wasserverdichtung an dem in den Dampf eingesenkten kalten Körper verschwindet nämlich sehr rasch ein nicht unerhebliches Dampfvolumen. Ist dieses grösser, als das vom Dampfstrom je nach seiner Geschwindigkeit in derselben Zeit zugeführte, so muss in die Mündung des offenen Dampfgefässes kalte Luft eindringen, welche dem Dampfe Wärme entzieht und eine störende Wassercondensation veranlasst, die jede genauere Bestimmung unmöglich machen würde. Es ist daher rathsam, den Dampfstrom stets durch rasches Sieden zu erzeugen und den kleinen dadurch herbeigeführten Wägungsfehler nach einer ein für allemal angefertigten Tabelle in Rechnung zu ziehen. Geht man von der Voraussetzung aus, dass ein Dampfstrom unter sonst gleichen Umständen denselben Druck wie ein Luftstrom ausübt, so lässt sich mit Hülfe der Tab. 1 der auf den Platinkorb vom Dampfstrom ausgeübte Druck *m* aus der in der Zeiteinheit im Gefässe *A* verdampfenden Wassermenge ableiten: Nennt man *Q* den Querschnitt des Gefässes *B*, *s* das specifische Gewicht des Wasserdampfes (Luft = 1), *t* die Temperatur des Dampfes, *g* die in einer Secunde verdampfte Wassermenge, *h* die Geschwindigkeit des das Gefäss *B* durchströmenden Dampfes, so ergibt sich die Gleichung:

$$g = \frac{Q h s}{773 (1 + 0,00336 t)}.$$

Für den benutzten Apparat ist $t = 100^{\circ} \text{C.}$, $Q = 66,4$ in Quadratcentimetern gemessen und $s = 0,6221$. Die den Druck *m* ausübenden Geschwindigkeiten *h* in der Tab. I entsprechen daher der Reihe nach folgenden in einer Minute verdampfen-

den, in Grammen γ ausgedrückten Wassermengen 1,060, 2,063, 4,478, 8,839, 12,780, 17,650. Aus diesen Zahlen und den ihnen entsprechenden Drucken m in Tab. I ist die folgende Tab. II mit Hülfe der Interpolationsformel $m = 1,557 - 0,1583\gamma - 0,01\gamma^2$ berechnet.

Tabelle II.

γ	m	γ	m	γ	m
7	0,6	12	1,1	17	1,8
8	0,9	13	1,2	18	2,0
9	1,0	14	1,3	19	2,2
10	1,0	15	1,4	20	2,4
11	1,0	16	1,6		

Um γ zu erhalten, genügt es schon, die während der in Minuten gemessenen Versuchsdauer Z verdampfte Wassermenge V am Wasserstandsmesser des Gefäßes A in Cubikcentimetern abzulesen. Man hat dann:

$$(3) \quad \gamma = \frac{V}{Z}.$$

Die in Tab. II dem gefundenen γ entsprechenden Milligramme m sind dann dem durch die Wägung gefundenen Gewichte zu addiren.

Es ist noch auf eine Vorsichtsmaassregel aufmerksam zu machen, welche sich auf den aus dem Dampfe hervorragenden Theil des Platindrahtes bezieht, mittelst dessen der Platinkorb mit der Wage verbunden ist: 1 cm dieses Platindrahtes wiegt 2,897 mg. Derselbe hat daher einen Durchmesser von 0,131 mm und bei 1 cm Länge eine Oberfläche von 4,116 qmm. Gl. (1) ergibt, dass ein solcher 1 cm langer Draht, wenn er sich in gesättigtem Wasserdampf von 0 auf 100° erhitzt, nur 0,000 0176 mg Wasserdampf auf seiner Oberfläche niederschlägt, also eine nur 0,000 004 28 mm dicke Wasserschicht. An dem im Dampfe hängenden Theile des Drahtes können sich daher niemals Wassertropfen bilden. An der Grenzfläche zwischen dem aufgesogenen Dampfe und der Luft aber sieht man nach längerer Zeit mikroskopische Tröpfchen entstehen, die von der Abkühlung des Drahtes durch den absaugenden Luftstrom herrühren. Sie lassen sich durch einen feinen Pinsel leicht entfernen. Um diese Fehler-

quelle vollständig und sicher zu vermeiden, verfährt man auf folgende Weise: Die Oeffnung α des Dampfgefässes B ist mit einem cylindrischen, hohlen, oben und unten offenen Einsatz von künstlichem Bimsstein ausgefüllt. Die glatt abgedrehte innere Wandung dieses Einsatzes läuft nach unten etwas conisch zu, damit der senkrecht hängende feine Platindraht, wenn man ihn mit dem Haken des kleinen Gewichts h in die Lage d_1 bringt, an der Stelle, wohin Tröpfchen gelangen könnten, der Bimsteinwand anliegt, die jeden Wasseransatz am Draht in sich aufsaugt. Bringt man den Draht nur während der Zeit des Wägens aus dieser Lage, so kann die Wägung mit grosser Schärfe mittelst Schwingungen ausgeführt werden, wie die folgenden Beobachtungen zeigen, bei denen die Wage auf so geringe Empfindlichkeit eingestellt war, dass der Ausschlag von einem Scalentheile 1,3 mg, und die Schwingungsdauer 6 Secunden betrug. In fünf nacheinander mit Schwingungen ausgeführten Wägungen des im Wasserdampfstrom hängenden, mit Platin beschwerten Körbchens betrug das mittelst Gewichtsstücken und Milligrammhaken bei noch nicht völlig auf den Nullpunkt 10 einspielender Wage gefundene Gewicht 35,1578 g. In der folgenden Zusammenstellung finden sich die aus den Schwingungsbeobachtungen I abgeleiteten Abweichungen vom Nullpunkt in Spalte II, und die daraus berechneten Correctionen in Milligrammen in Spalte III.

W ä g u n g					
	1	2	3	4	5
I	15,0	12,6	12,6	16,1	14,1
	8,5	9,0	10,2	6,2	8,3
	12,5	12,5	12,5	15,0	14,6
	9,5	10,0	10,5	6,8	8,4
	12,8	12,6	12,4	14,6	13,0
II	1,2	1,0	1,4	0,9	1,1
III	1,6	1,3	1,8	1,2	1,4

Die fünf Wägungen geben daher in dem stark strömenden Dampfe Gewichte, deren Abweichungen voneinander nicht grösser sind, als sie sich bei mit derselben Wage in atmosphärischer Luft angestellten Gewichtsbestimmungen ergeben, nämlich:

	Abweichung vom Mittel
35,1594 . . .	+0,00014
35,1591 . . .	-0,00016
35,1596 . . .	+0,00034
35,1590 . . .	-0,00026
35,1592 . . .	+0,00006
Mittel 35,15926	

Der belastete Platinkorb hatte vor dem Beginn der Schwingungen 30 Minuten im Dampfstrom verweilt, dann wurden 10 Minuten auf die fünf Wägungen verwandt, wobei zwischen der dritten und vierten Wägung der Korb 10 Minuten lang dem Dampfstrom ausgesetzt blieb. Das Gewicht des condensirten Wasserdampfes \mathcal{G}_w lässt sich daher mit grosser Schärfe dadurch bestimmen, dass man das Gewicht \mathcal{G} des in Luft gewogenen Platinkorbes mit Inhalt von dem im Dampfstrom gefundenen \mathcal{G}_1 abzieht.

$$(3) \quad \mathcal{G}_w = \mathcal{G}_1 - \mathcal{G}.$$

Die in den Gleichungen (1), (2), (3) vorkommenden Gewichte \mathcal{G} , \mathcal{G}_1 , \mathcal{G}_k , \mathcal{G}_p , \mathcal{G}_g , \mathcal{G}_w werden erhalten durch Wägung in Luft oder in Wasserdampf und sind daher noch auf den leeren Raum zu reduciren. Bezeichnet man die direct gefundenen, durch Luft- und Wasserdampfverdrängung noch fehlerhaften Gewichte analog mit G , G_1 , G_k , G_p , G_g , G_w , die specifischen Gewichte der Substanzen, welchen diese Gewichte zukommen, ebenso mit s , s_1 , s_k , s_p , s_g , s_w und das specifische Gewicht der bei der Wägung benutzten Gewichtsstücke mit s_m , so ergeben sich die richtigen auf den leeren Raum reducirten Gewichte aus den Gleichungen:

$$(4) \quad \mathcal{G}_k = G_k + \left(\frac{G_k}{s_k} - \frac{G_k}{s_m} \right) \lambda,$$

$$(5) \quad \mathcal{G}_p = G_p - p + \left(\frac{G_p - p}{s_p} - \frac{G_p - p}{s_m} \right) \lambda,$$

$$(6) \quad \mathcal{G}_g = G_g + \left(\frac{G_g}{s_g} - \frac{G_g}{s_m} \right) \lambda,$$

$$(7) \quad \mathcal{G}_w = (G_1 + m - G) \left(1 + \delta - \frac{\lambda}{s_m} \right) - \left(\frac{G_k}{s_k} + \frac{G_p}{s_p} + \frac{G_g}{s_g} \right) (\lambda - \delta).$$

wo λ das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft in der Wage bei dem beobachteten Barometerstande P und der Temperatur T , δ das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasserdampf von 100° und P Druck, p das Gewicht des aus dem Dampfe hervorragenden Theiles des freien Platindrahtes, an dem das Platinkörbchen von der Wage herabhängt, s_m das specifische Gewicht der Substanz, aus welcher die Gewichtstücke bestehen, und m der aus Tabelle II zu entnehmende, der Schwere entgegenwirkende Druck des Dampfstromes in Milligrammen bedeutet.

Um sich über die mit dem Dampfc calorimeter erreichbare Genauigkeit ein Urtheil bilden zu können, lasse ich hier die Bestimmung der specifischen Wärme des Platins σ_p , des Glases σ_g , sowie der specifischen Wärme des Wassers σ_k folgen.

Die Beobachtungen werden auf folgende Weise ausgeführt: Man bestimmt zunächst das Gewicht des ausgeglühten, über Chlorcalcium erkalteten Platinkörbchens mit Platindraht G_p und des aus dem Dampfe hervorragenden Theiles des Drahtes p , das erstere durch Wägung in Luft, deren Druck P und Temperatur T zu notiren ist, das letztere aus Gewicht und Dimensionen des gesammten Drahtes; ebenso bestimmt man die Gewichte der vom Platinkorbe aufzunehmenden Substanzen G_k , G_g , sowie des Platinkorbes gemeinschaftlich mit seinem Inhalt und Aufhängedraht G und lässt den an seinem Drahte hängenden Korb mit Inhalt in einem dazu geeigneten Gefässe die gewünschte constante Temperatur t annehmen, von deren Constanz man sich durch Thermometerbeobachtungen mit dem Fernrohr überzeugt. Inzwischen wird das Wasser im Gefäss A , um alle Luft daraus zu entfernen und den ganzen Apparat mit Dampf zu füllen, einige Zeit gekocht. Man bringt das Körbchen sodann möglichst rasch in den Dampfraum des Gefässes B , (was in Bruchtheilen einer Secunde geschehen kann), verbindet es mit der Wage und setzt es in der Lage d_1 20 bis 30 Minuten lang dem Dampfe aus, wobei man Barometerstand P_1 und Temperatur der Wage T_1 notirt. Das Körbchen wird jetzt, nachdem der feine Draht nöthigenfalls zuvor an der

Scheidestelle von Luft und Dampf mit einem feinen Pinselchen von einer etwa vorhandenen Anhauchung befreit ist, wieder in die Lage d gebracht und das Gewicht G_1 , nach Auflegung der Gewichtsstücke durch zwei- bis dreimalige Wägungen mit Schwingungen bestimmt. Hat man die während einer beobachteten Zeit Z (in Minuten) verdampften Cubikcentimeter Wasser am Wasserstandsmesser des Gefäßes A abgelesen, so ergibt sich aus Gleichung (3) der Werth von γ und das diesem zugehörige m . Die Werthe von L und t_1 findet man aus dem bei der Wägung beobachteten Barometerstande P_1 in der folgenden Tabelle, welche aus Regnault's Versuchen über die Spannkraft und latente Wärme des Wasserdampfes zusammengestellt sind.

P_1 m	t_1 C.°	L Calor.	P_1 m	t_1 C.°	L Calor.	P_1 m	t_1 C.°	L Calor.
0,765	100,18	536,4	0,751	99,67	536,7	0,737	99,14	537,1
0,764	100,15	536,4	0,750	99,63	536,8	0,736	99,11	537,1
0,763	100,11	536,4	0,749	99,59	536,8	0,735	99,07	537,1
0,762	100,07	536,5	0,748	99,56	536,8	0,734	99,03	537,2
0,761	100,04	536,5	0,747	99,52	536,8	0,733	98,99	537,2
0,760	100,00	536,5	0,746	99,48	536,9	0,732	98,95	537,2
0,759	99,96	536,5	0,745	99,44	536,9	0,731	98,92	537,2
0,758	99,93	536,5	0,744	99,41	536,9	0,730	98,88	537,3
0,757	99,89	536,6	0,743	99,37	536,9	0,729	98,84	537,3
0,756	99,85	536,6	0,742	99,33	537,0	0,728	98,80	537,3
0,755	99,82	536,6	0,741	99,29	537,0	0,727	98,76	537,4
0,754	99,78	536,7	0,740	99,26	537,0	0,726	98,72	537,4
0,753	99,74	536,7	0,739	99,22	537,0			
0,752	99,70	536,7	0,738	99,18	537,1			

Die Gleichung für die spezifische Wärme des Platins σ_p erhält man aus Gleichung (2), wenn man darin G_k und G_g gleich 0 setzt und statt des Gewichts G_p des leeren Platinkorbes das Gewicht G des mit Platin beschwerten einsetzt.

$$\sigma_p = \frac{G_w L}{G(t_1 - t)}.$$

Bei sämtlichen Reductionen auf den leeren Raum mittelst der Gleichungen (4), (5), (6), (7) ist das spezifische Gewicht für Messing $s_m = 8,4$, für Platin $s_p = 21,5$ und für Glas $s_g = 2,7$ angenommen. Es wurden mit Platin fünf Versuche ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

Beobachtete Werthe.

		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
1	P_1	0,7559	0,7460	0,7544	0,7552	0,7474
2	t°	0,0	10,8	11,4	88,8	7,4
3	G_1	85,0420	35,0212	85,0201	35,0251	35,0267
4	G	84,8334	34,8334	84,8345	34,8334	34,8338
5	T°	8,0	12,0	13,0	10,0	8,0
6	γ	10,9	9,5	16,4	14,8	8,7
7	p	0,1647	0,1647	0,1647	0,1647	0,1647

Reducirte Werthe.

8	Θ_w	0,2086	0,1879	0,1864	0,1922	0,1935
9	Θ	34,6655	34,6665	34,6677	34,6656	34,6655
10	$t_1 - t$	99,85	88,68	88,38	91,02	92,12
11	L	536,6	536,9	536,7	536,6	536,8
12	σ_p	0,03234	0,03282	0,03265	0,03269	0,03253

Die durch Versuch 1 gefundene spezifische Wärme ist etwas kleiner, als die aus den übrigen Versuchen abgeleitete. Dieser kleinere Werth erklärt sich aus dem Umstande, dass die spezifische Wärme in niederen Temperaturen kleiner ist und bei Versuch 1 das Temperaturintervall 0 bis 100°, bei den übrigen Versuchen dagegen ungefähr 8 bis 100° betrug. Violle fand zwischen 0 und 100° für Platin 0,0323, was mit dem in Versuch 1 gefundenen Werthe 0,03234 fast ganz genau übereinstimmt. Die übrigen Versuche, welche untereinander vergleichbar sind, zeigen, wie nachstehend ersichtlich, eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

		Abweichung vom Mittel
Versuch 2.	0,03282	+ 0,000 147
„ 3.	0,03265	- 0,000 022
„ 4.	0,03269	+ 0,000 017
„ 5.	0,03253	- 0,000 147
Mittel	0,032672	

Zu den folgenden Bestimmungen der specifischen Wärme des Glases σ_g diene die Formel:

$$\sigma_g = \frac{1}{\mathfrak{G}_g} \left(\frac{\mathfrak{G}_w L}{t_1 - t} \right) - \sigma_p \mathfrak{G}_p,$$

welche sich ergibt, wenn man in Gleichung (2) $\mathfrak{G}_k = 0$ und für σ_p den oben gefundenen Werth 0,03267 einsetzt.

	Beobachtete Werthe			Reducirte Werthe	
	Versuch 1	Versuch 2		Versuch 1	Versuch 2
P_1	0,7543	0,7540	\mathfrak{G}_w	0,6345	0,6476
t^o	12,8	12,2	\mathfrak{G}_g	18,2091	18,6086
G_1	27,8727	28,2883	\mathfrak{G}_p	8,5276	8,5276
G	27,2352	27,6376	$t_1 - t$	86,98°	87,58°
G_p	8,6931	8,6931	L	536,7	536,7
G^g	18,2035	18,6028	σ_g	0,1997	0,1983
T	13,0	12,8			
γ	12,8	13,3			
p	0,1647	0,1647			

Im Mittel aus beiden Versuchen beträgt die spezifische Wärme des untersuchten Glases 0,1990 und die Abweichung beider Bestimmungen von diesem Mittel nur $\pm 0,0007$.

Die Gewichte der zu den vorstehenden Untersuchungen verwandten Substanzen schwanken zwischen nicht ganz 19 bis 36 g, das Gewicht des condensirten Wasserdampfes bei den Versuchen mit Platin zwischen nur 0,1864 bis 0,2086 g und bei denen mit Glas zwischen 0,6345 und 0,6476 g. Man wird daher erwarten dürfen, bei Anwendung grösserer Substanzmengen noch exactere Resultate zu erhalten. Es zeigt sich dieses schon in der Uebereinstimmung der folgenden beiden Bestimmungen der specifischen Wärme des Wassers, bei welchen 1,0905 bis 0,9828 g Wasserdampf condensirt wurden. Zur Berechnung dieser mit Wasser in einer Glasumhüllung angestellten Versuche ergibt sich aus Gleichung (2), die Formel:

$$\sigma_k = \frac{1}{\mathfrak{G}_k} \left(\frac{\mathfrak{G}_w L}{t_1 - t} - \sigma_p \mathfrak{G}_p - \sigma_g \mathfrak{G}_g \right),$$

worin die oben gefundenen Werthe von σ_p und σ_g benutzt werden können.

	Beobachtete Werthe			Reducirte Werthe	
	Versuch 1	Versuch 2		Versuch 1	Versuch 2
P_1	0,7498	0,7509	Θ_w	1,0905	0,9828
t^0	11,5	11,2	Θ_g	2,6321	1,2724
G_1	18,5997	16,7355	Θ_p	8,5276	8,5276
G^*	17,5039	15,7506	Θ_k	5,8438	5,4360
G_k	5,8396	5,4419	$t_1 - t$	88,13	88,47
G_p	8,6931	8,6931	L	536,8	536,7
G_g	2,6313	1,2728	σ_k	0,9994	0,9990
T^0	12,0	12,2			
γ	12,5	15,3			
p	0,1647	0,1647			

Von dem Mittel $\sigma_k = 0,9992$ weichen die beiden Versuche nur um $\pm 0,0002$ ab.

Heidelberg, den 10. Februar 1887.

II. Ueber die Compressibilität wässriger Chloridlösungen; von Max Schumann.

(Hierzu Taf. 1 Fig. 2.)

Der erste, der einfache Salzlösungen auf ihre Compressibilität untersucht hat, scheint Aimé¹⁾ gewesen zu sein; aus den Bestimmungen mit einer Natriumsulfatlösung und mit Meerwasser zieht er den Schluss, dass die Salze, in Wasser gelöst, die Compressibilität desselben verkleinern. Bald nachher berechnete Wertheim²⁾ aus der von ihm ermittelten Schallgeschwindigkeit die Compressibilität mehrerer Salzlösungen; er selbst gibt indessen am Schlusse seiner Untersuchung³⁾ der Methode, die Compressibilität von Flüssigkeiten direct zu bestimmen und daraus die Schallgeschwindigkeit abzuleiten, vor der umgekehrten den Vorzug. Eine Discussion der Resultate bei den Salzlösungen wird von Wertheim nicht gegeben.

1) Aimé, Ann de chim. et de phys. (3) 8. p. 257—280. 1843.

2) Wertheim, Ann. de chim. et de phys. (3) 23. p. 434—475. 1848.

3) Wertheim, l. c. p. 474.

Grassi¹⁾ untersuchte mit den Regnault'schen Apparaten zwei Chlorcalciumlösungen, zwei Chlornatriumlösungen und eine Jodkaliumlösung, sowie drei von Wertheim benutzte Salzlösungen und schloss²⁾ aus seinen Resultaten, dass die Compressibilität der verschiedenen Salzlösungen, bei derselben Temperatur constant, immer kleiner sei als die des Wassers, mit zunehmender Concentration abnehme und mit steigender Temperatur wachse, und dass eine 24-procentige Chlornatriumlösung eine sehr geringe Aenderung der Compressibilität mit der Temperatur zeige.

Endlich haben die Herren Amaury und Descamps³⁾, wie es scheint, eine Reihe von Chlorkaliumlösungen untersucht; die kurze Abhandlung, die nur eine allem Anscheine nach interpolirte Tabelle bringt, gestattet leider keinen Schluss auf die Güte der Beobachtungen; eine Discussion der Resultate ist nicht gegeben.

Mit den erwähnten Abhandlungen sind die früheren Untersuchungen über die Compressibilität von Salzlösungen erschöpft, sofern man Lösungen nur eines Salzes berücksichtigt; von anderen Salzlösungen ist wohl nur, und zwar öfter Meerwasser untersucht worden; aber soviele Bestimmungen vorliegen, soviele verschiedene Resultate sind vorhanden.

Gleichzeitig mit den vorliegenden Beobachtungen, die, im Winter 1884/85 und Sommer 1885 im physikalischen Institut der Universität zu Heidelberg⁴⁾ angestellt, wegen längerer Erkrankung des Beobachters erst jetzt veröffentlicht werden können, haben die Herren Röntgen und Schneider⁵⁾ die scheinbare Compressibilität einiger Chloridlösungen, verglichen mit derjenigen des Wassers, bestimmt; auf diese Untersuchung wird später eingegangen werden.

1) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) 31. p. 438—478. 1851.

2) Grassi, l. c. p. 471.

3) Amaury und Descamps, Compt. rend. 68. p. 1564. 1869.

4) Dem Director dieses Institutes, Hrn. Geh. Hofrath Quincke, auch an dieser Stelle mein wärmster Dank für die Unterstützung bei dieser Untersuchung, sowie bei meinen Studien überhaupt. D. V.

5) W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. 29. p. 165—213. 1886.

Die benutzte Methode.

Wenn ein Piëzometer, das bis zu irgend einem Theilstriche der Capillarröhre mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und Luft ausgepumpt wird, so steigt, da die Volumenvergrößerung des Gefäßes klein ist gegen diejenige der Flüssigkeit, diese im Capillarrohr und das Verhältniss der beobachteten Volumenzunahme bei einer bestimmten Druckabnahme zu dieser ist ein Maass für die scheinbare Volumenänderung der Flüssigkeit durch die Einheit des Druckes. Statt die Volumenzunahme bei Abnahme des Luftdruckes zu bestimmen, empfiehlt sich aus praktischen Gründen, die Volumenabnahme der Flüssigkeit bei Zunahme des Druckes zu messen. Diese Methode, die von Hrn. Prof. Quincke¹⁾ angegeben und benutzt worden ist, fand hier eine weitere Anwendung.

Bezeichnet μ die wahre, δ die scheinbare Abnahme der Volumeneinheit der Flüssigkeit, k die Aenderung der Volumeneinheit des Piëzometers vom Volumen v , wenn der Druck um eine Atmosphäre zunimmt, so ist, wenn bei einer Druckzunahme von p mm die Volumenabnahme Δv beobachtet wird:

$$\delta = \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{760}{p}, \quad \mu = \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{760}{p} + k,$$

wo δ und μ die scheinbare und die wahre Compressibilität genannt werden.

Ueber die Messung der Druck- und der Volumenänderung.

Die Druckänderung p wurde an einer U-förmigen, mit Quecksilber gefüllten Glasröhre gemessen, deren verticale Schenkel von 1000 mm Länge und 10 mm Durchmesser eingezätzte Millimetertheilungen trugen. Die Höhen der beiden Quecksilberkuppen wurden mit Lupe an der mittelst Spiegel scharf beleuchteten Theilung der Glasschenkel abgelesen, wobei zur Vermeidung einer Parallaxe die obere Kante eines rechteckförmigen, auf einem Pappstreifen befestigten

1) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 401—435. 1883.

und an den Schenkel dicht angelegten Glasspiegels in die Höhe der Quecksilberkuppe gebracht und das Auge so eingestellt wurde, dass das Bild der Pupille in dem Spiegel von der mit dem Gipfel der Quecksilberkuppe in einer Horizontalebene liegenden Kante halbirt wurde. Der grössere Grad von Genauigkeit, den eine Kathetometerablesung vielleicht geboten hätte, wird zweifellos aufgewogen durch die Wirkung von Fehlerquellen, die der längeren Beobachtungsdauer entspringen. Unmittelbare Aufeinanderfolge der Ablesungen der Druck- und der Volumenänderung ist aber ein Haupterforderniss zur Erlangung günstiger Resultate.

Von der der Druckzunahme p entsprechenden Volumenabnahme Δv , die sich als dünner Cylinder vom Radius der Capillarröhre darstellt, wurde die Höhe h mittelst Lupe beobachtet an einem Spiegelglasstreifen mit eingätzter Millimetertheilung, der durch zwei Kautschukringe mit der Capillarröhre verbunden war. Die Multiplication dieses Werthes h mit dem einen Röhrenraum von 1 mm Höhe darstellenden Volumen liefert Δv .

Die benutzten Apparate.

Drei Piézometer ausgenommen, benutzte ich dieselben Apparate, die Hr. Prof. Quincke bei seiner Untersuchung verwandt hatte, und von denen das Manometer bereits beschrieben wurde. Als Glocke der zweistiefeligen Luftpumpe mit Eigensteuerung diente ein Cylinder aus starkem Glase von 660 mm Höhe und 100 mm Durchmesser mit abgeschliffenen Rändern. Oben verschloss den Cylinder eine abgeschliffene Messingplatte, in welche eine Messinghülse conisch eingriff, um vermittelt eines dickwandigen Kautschukrohres das Manometer mit der Glocke zu verbinden. Die Temperatur der Flüssigkeiten wurde mit einem und demselben H. Geissler'schen Thermometer gemessen, dessen Glasscala in 0,1 Grade getheilt war, sodass 0,01° geschätzt werden konnten.

Bei dieser Untersuchung wurden vier Piézometer I, II, III, IV benutzt, von denen indessen bei den Versuchen mit Salzlösungen nur die Piézometer I und II verwandt wurden.

Die Piézometer waren cylindrische Gefässe aus ca. 1,5 mm starkem Thüringer Glas mit eingeschliffenen Capillarröhren. Die ersten Versuche, welche mit dem alten Apparat III angestellt wurden, hatten den Zweck, festzustellen, ob Gefässe mit eingeschliffener Capillarröhre zur Ausführung der Untersuchung brauchbar seien oder nicht. Das Resultat dieser Prüfung war dasselbe günstige, das Hr. Prof. Quincke früher erhalten hatte, und daher wurden zunächst die Piézometer I und II von Geissler's Nachfolger in Bonn bezogen. Damit immer die Garantie vorhanden war, dass der Pfropfen fest sässe, wurde in die Rinne zwischen Pfropfen und Gefäss jedesmal mit einem kleinen Pinsel flüssiger Fischleim (sogenanntes Syndetikon) aufgetragen. Ein Defect des Apparates II, Zerspringen des Gefässes, veranlasste die Entstehung des Apparates IV, indem für die erhaltene Capillarröhre mit Pfropfen ein neues Gefäss bei Geissler geblasen wurde.

Das Volumen eines Piézometers wurde durch je eine Doppelwägung des leeren und des mit destillirtem, ausgekochtem Wasser von bekannter Temperatur gefüllten Apparates bestimmt.

Der Radius der Capillarröhren wurde durch Doppelwägung eines Quecksilbertropfens bestimmt, der an drei verschiedenen Stellen der Capillarröhre eine gemessene Länge besessen hatte. Da die Bestimmungen der Radien an verschiedenen Stellen derselben Röhre sehr wenig voneinander abwichen, ist ein mittlerer Röhrenradius benutzt worden; mit diesem wurde das einem Röhrenstück von 1 mm Höhe entsprechende Volumen $(\Delta v)_1$ berechnet, um den Werth des Verhältnisses $\Delta v/v$ für 1 mm festzustellen. Dies wurde für die Piézometer I und II auf je vier verschiedene Weisen unternommen, je nachdem die Flüssigkeitskuppe sich in der oberen oder unteren Hälfte der Capillarröhre befand, und je nachdem hierbei die Temperatur der Flüssigkeit 0° oder diejenige des Beobachtungsraumes war. Diese vier Werthe sind bei jeder Berechnung der Beobachtungen an Salzlösungen berücksichtigt worden; es ist indessen sicher, dass mit einem Mittelwerth dieselben Resultate erzielt worden

wären, und daher ist in der folgenden Zusammenstellung auch nur ein solcher angegeben.

I. Dimensionen der Piézometer.

Piézo- meter Nr.	Volumen bei t^0	Temp. t^0	Volumen bei 0^0	Gefäss		Capillarröhre		Mittelwerth von $\frac{\Delta v}{v}$ für 1 mm
				Höhe	Innerer Durch- messer	Höhe	Mittl. Röh- renradius	
	emmm		emmm	mm	mm	mm	mm	
I	41592	18,9 ^o	41572	150	19	335	0,1434	0,000 001 564
II	37189	17,9	37172	140	19	325	0,1498	1 896
III	23532	13,0	—	110	18	320	0,1597	3 404
IV	39252	24,9	—	160	18	325	0,1498	1 796

Ein Vergleich der hier erhaltenen Werthe für das Verhältniss $\Delta v/v$, das ein Maass für die Empfindlichkeit eines Piézometers ist, mit der Drecker'schen Zusammenstellung¹⁾ der entsprechenden Werthe für die von verschiedenen Beobachtern benutzten Apparate, wobei als das empfindlichste bisher gebrauchte Piézometer dasjenige der Herren Dupré und Page²⁾ mit $\Delta v/v$ gleich 0,000 004 5 sich ergibt, zeigt, dass die hier benutzten Piézometer sämmtlich noch empfindlicher sind. Es soll indessen die grosse Empfindlichkeit nicht als ein Vorzug dieser Bestimmungen hervorgehoben werden.

Der Reinigung der Apparate, speciell der Capillarröhren, die nach den Methoden des Hrn. Prof. Quincke ausgeführt wurde, ist besondere Sorgfalt gewidmet worden.

Jede Füllung der Piézometer wurde, um die von der Flüssigkeit absorbirte Luft möglichst zu entfernen, längere Zeit in einem Glaskolben stark ausgekocht und, nachdem sie sich bis auf ca. 70° abgekühlt hatte, in das Gefäss des Piézometers gegossen. Bei der hier angewandten Methode tritt übrigens zu der gewöhnlichen Forderung für Auskochen der Flüssigkeiten eine weitere. Während nämlich bei anderen directen Methoden zur Bestimmung der Compressibilität von Flüssigkeiten, wo der Minimaldruck eine Atmosphäre

1) Drecker, Wied. Ann. 20. p. 879. 1883.

2) Dupré u. Page, Phil. Trans. 159. p. 591. 1869; Auszug in Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 221. 1871.

beträgt, sehr wahrscheinlich ist, dass die von der Flüssigkeit einmal absorbirte Menge Luft im Laufe einer Beobachtungsreihe eine und dieselbe ist, muss bei Versuchen nach der hier benutzten Luftdruckverminderungsmethode bei dem Drucke von einer Atmosphäre absorbirte Luft bei geringerem Drucke zum Theil entweichen, auch dann schliesslich entweichen, wenn die Flüssigkeiten bei dem Drucke einer Atmosphäre mit Luft noch nicht gesättigt waren. Da die die Compressibilität von Flüssigkeiten überhaupt modificirende Luftmenge bei der hier benutzten Methode noch dazu variiren würde, so ist das Auskochen in diesem Falle unbedingt nothwendig.

Colladon und Sturm¹⁾ haben bei ihren Versuchen die in dem Anhaften von Luftblasen an der Gefässwand bestehende Fehlerquelle bemerkt und vorgeschlagen, die Flüssigkeit in dem Piëzometer sieden zu lassen. Dies konnte mit den hier benutzten Flüssigkeiten wegen Aenderung des Concentrationsgrades nicht vorgenommen werden; dafür wurde wenigstens die Salzlösung so heiss, als dies zu wagen war, in das Gefäss gegossen.

Was die an den Glaswänden adsorbirte Luft betrifft, so darf man nach den Untersuchungen des Hrn. Bunsen²⁾ wohl kaum behaupten, dieselbe vollständig entfernt zu haben.

Die benutzten Salzlösungen.

Die Salzlösungen wurden hergestellt aus ausgekochtem, destillirtem Wasser und chemisch reinem Salz, mehrmals filtrirt, in einem Glaskolben ausgekocht und in das Piëzometer gebracht; einmal benutzte Salzlösungen wurden nicht wieder gebraucht.

Die Bestimmung des Procentgehaltes einer Lösung an Salz wurde auf indirectem Wege ausgeführt, durch Berechnung aus dem specifischen Gewichte der Lösung, das mit der hydrostatischen Wage mit Berücksichtigung der Luftcorrection ermittelt wurde, mit Benutzung der Gerlach's

1) Colladon u. Sturm, Ann. de chim. et de phys. 36. p. 113. 1827.

2) Bunsen, Wied. Ann. 20. p. 560. 1884.

schen Untersuchung.¹⁾ Die Resultate derselben sind von der Wissenschaft allgemein anerkannt worden, wie zunächst die Aufnahme der Gerlach'schen Bestimmungen in alle physikalischen und chemischen Tabellensammlungen zeigt, sie sind ferner durch Prüfungen, wie z. B. von Hrn. Prof. Quincke²⁾, bestätigt worden, und endlich finden sich in Wied. Annalen mehrfach Anerkennungen.³⁾ Es ist daher keinerlei Bedenken zu tragen, die indirecte Methode der Bestimmung des Procentgehaltes hier anzuwenden.

Da die Versuche Gerlach's mit wasserfreien Salzen angestellt wurden, bedeuten die hier abgeleiteten Procentgehalte sämmtlich die Gewichtsmengen von wasserfreiem Salz in 100 Gewichtstheilen der Lösung.

Die Volumenänderung der Piëzometer durch hydrostatischen Druck.

Da Regnault⁴⁾ durch Versuche gezeigt hat, dass die Volumenänderung der Piëzometer durch Druck für jedes einzelne Individuum besonders bestimmt werden müsse, empfiehlt sich, die Grösse k nicht als die Compressibilität der Substanz des Gefässes zu definiren, sondern als die Aenderung der Volumeneinheit des Gefässes durch den hydrostatischen Druck einer Atmosphäre; diese Grösse wird als „Constante k “ eines Piëzometers bezeichnet werden. Alle Beobachter, mit Ausnahme von Regnault und Grassi, bestimmten seitdem, wenn sie diese Grösse überhaupt berücksichtigten, oder wenn sie nicht einen theoretischen Werth benutzten, die Constante k auf indirectem Wege, indem sie in ihren Piëzometern die scheinbare Compressibilität von Wasser bei 0° ermittelten, dessen wahre Compressibilität von Regnault-Grassi⁵⁾ festgestellt wurde, übrigens der einzige Werth für die Compressibilität einer Flüssigkeit, den die Wissenschaft bisher anerkannt hat.

1) Gerlach, Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.

2) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 342. 1877.

3) In neuerer Zeit z. B. bei Groshans, Wied. Ann. 20. p. 503. 1883.

4) Regnault, Mém. de l'Inst. 21. p. 454. 1847.

5) Grassi, l. c. p. 477.

II. Ausgekochtes Wasser in den Piëzometern bei 0°.

Druck- zunahme p	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Scheinbare Volu- menabnahme für		Druck- zunahme p	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Scheinbare Volu- menabnahme für	
		1 mm	1 Atm.			1 mm	1 Atm.
Piëzometer I in Schnee- bad.				Piëzometer III in Schnee- bad.			
mm			Milliontel	mm			Milliontel
400,85	25,73	0,06420	48,79	496,6	30,58	0,06158	46,80
300,08	19,60	6532	49,64	399,0	25,00	6264	47,61
200,00	12,75	6374	48,45	300,5	18,66	6208	47,07
100,18	6,41	6402	48,66	200,5	12,33	6149	46,74
		Mittel	48,89	102,2	6,93	6196	47,09
						Mittel	47,06
Piëzometer I in Schnee- bad.				Piëzometer IV in Eisbad von 0°.			
400,10	25,49	0,06370	48,41	500,33	34,49	0,06894	52,39
200,37	13,11	6529	49,62	400,68	27,13	6770	51,45
		Mittel	49,02	300,38	19,99	6656	50,59
Piëzometer II in Schnee- bad.				200,18	13,20	6596	50,13
400,03	26,02	0,06504	49,43			Mittel	51,14
300,27	19,56	6516	49,52				
200,25	13,04	6510	49,48				
100,35	6,49	6467	49,15				
		Mittel	49,40				

Die hier ausgeführten indirecten Bestimmungen der Grösse k zeigt die Zusammenstellung II, wo jede Horizontalreihe, wie immer, einen Satz von unmittelbar nach einander, bei demselben auf 0° reducirten Drucke p angestellten Beobachtungen darstellt. Vom Piëzometer I ist zur Controle eine zweite Beobachtungsreihe angegeben, was beim Piëzometer II wegen der Uebereinstimmung in den Werthen für die scheinbare Compressibilität des Wassers (letzte Verticalreihe) unterlassen wurde; für die nur nebenbei benutzten Piëzometer III und IV wurde eine Beobachtungsreihe für hinreichend gehalten.

Subtrahirt man die im Mittel für die scheinbare Compressibilität gefundenen Werthe von der wahren Compressibilität des Wassers bei 0°, $\mu \cdot 10^6$ gleich 50,3, so erhält man für die Piëzometer (bei I ist das Mittel der beiden Werthe genommen):

I	II	III	IV
$k \cdot 10^6 = 1,35$	0,90	3,24	-0,84.

Diese Werthe sind allen folgenden Bestimmungen unter der Voraussetzung zu Grunde gelegt, dass für die Constante k bei allen Beobachtungstemperaturen ein und derselbe Werth genommen werden dürfe, eine Voraussetzung, die für das kleine benutzte Temperaturintervall nach den Untersuchungen Grassi's¹⁾ gestattet ist.

Von dem Piëzometer III wurde zwei Jahre früher dieselbe Constante als 2,46 von Hrn. Prof. Quincke²⁾ ermittelt, ein Werth, von dem der meinige nur wenig abweicht.

Da die Volumenänderung der nichtmassiven Gefässe so erfolgen kann, dass die von der Theorie vorausgesetzte Aehnlichkeit des comprimierten Gefässes mit dem nicht comprimierten nicht besteht, kann die Grösse k sehr verschiedene Werthe besitzen, die sogar negativ sein können, insofern eine Volumenverminderung als positiv gerechnet wird. Wenn dann die Grösse k noch als cubische Compressibilität des Glases aufgefasst würde, gelangte man zu dem Widerspruche, dass ein Körper durch hydrostatischen Druck sein Volumen vergrössere. Dass ein Gefäss sein Volumen durch Druck vergrössern könne, findet sich nirgends ausgesprochen; Aehnliches aber, nämlich bei der Aenderung des Volumens eines Gefässes durch Wärme, hat neuerdings Hr. O. Knopf³⁾ gefunden, indem er beobachtete, dass mit steigender Temperatur der Inhalt eines Luftthermometergefässes sich verkleinere.

Controle der ermittelten Werthe der Constanten k durch Versuche mit Wasser.

Um die empirisch ermittelten Werthe der Constanten k zu controliren, untersucht man die Piëzometer mit derselben Flüssigkeit bei angenähert gleicher Temperatur; als solche Flüssigkeit wurde wieder Wasser gewählt und auf diese Weise zugleich ein Werth für die Compressibilität des Wassers bei Zimmertemperatur erhalten, der im Folgenden gleichshalber gebraucht wurde, aber nicht vorhanden ist, wie

1) Grassi, l. c. p. 453.

2) Quincke, l. c. p. 404.

3) O. Knopf, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 5. p. 432. 1885.

die folgende Tab. III zeigt. In dieser sind die Resultate früherer Beobachter für die Compressibilität des Wassers bei 15° zusammengestellt; die Versuche von Colladon und Sturm¹⁾ konnten wegen Anwendung einer theoretischen Constanten nicht berücksichtigt werden, ebenso diejenigen von Cailletet²⁾, weil derselbe keine Correction an der scheinbaren Compressibilität anbrachte, ferner auch weil derselbe zu starke Druckkräfte anwandte, ein Umstand, der ebenfalls die Vergleichbarkeit hindert; innerhalb eines Druckgebietes von 10 Atmosphären aber ist von verschiedenen Beobachtern³⁾ eine Constanz der Compressibilität in Bezug auf den Druck für viele Flüssigkeiten, insbesondere für Wasser sehr wahrscheinlich gemacht worden. Eine untere Druckgrenze, wie sie z. B. Hr. Mendelejeff⁴⁾ für die Gültigkeit des Boyle'schen Gesetzes von der Proportionalität zwischen Druckzunahme und Volumenabnahme gefunden haben will, scheint nicht zu bestehen, denn noch bei der geringen Druckzunahme von 100 mm bleibt die Constanz der Werthe für die scheinbare Volumenabnahme erhalten, wie sie die dritten Verticalreihen in Tab. II häufig bringen.

III. Compressibilität des Wassers bei 15° nach früheren Beobachtern.⁵⁾

Compressibilität $\mu \cdot 10^6$ bei 15°	Druck in Atm.	Beobachter
47,21	1—8	Regnault-Grassi
45,7	1—10	Amaury u. Descamps
47,24	weniger als 1 Atm.	Quincke
45,75	4—5	Pagliani u. Vicentini

1) Colladon u. Sturm, l. c. p. 113.

2) Cailletet, Compt. rend. 75. p. 77. 1872.

3) Amaury u. Descamps, l. c. p. 1565; Amagat, l. c.; Tait, l. c.

4) Mendelejeff, Chem. Ber. 7. p. 486 u. 1339. 1874.

5) Regnault-Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) 31. p. 477. 1851; Amaury u. Descamps, Compt. rend. 68. p. 1564. 1869; Quincke, Wied. Ann. 19. p. 410. 1883; Pagliani u. Vicentini, Nuov. cim. (3) 16. p. 27. 1884.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass selbst die Bestimmungen mit Wasser bei 15° zu einer Prüfung auf die Güte der bestimmten Constanten k nicht geeignet sind, da sie untereinander um mehr schwanken, als der Werth von k beträgt, wenigstens für die beiden zur Bestimmung der Compressibilität von Salzlösungen benutzten Piézometer.

Die fünf Beobachtungsreihen, die mit Wasser bei Zimmertemperatur in den drei Piézometern I, II, III angestellt wurden, sind in der folgenden Tab. IV niedergelegt.

IV. Ausgekochtes Wasser in den drei Piézometern I, II, III bei Zimmertemperatur.

Druck- zunahme p	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Scheinbare Vo- lumenabnahme für 1 mm in Milliontheil	Druck- zunahme p	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Scheinbare Vo- lumenabnahme für 1 mm in Milliontheil
in Piézometer I bei 17,08°.			in Nr. II bei 15,90°.		
400,07	23,61	0,05901	499,48	29,97	0,06000
299,57	17,71	5913	400,44	23,33	5826
199,90	11,68	5843	300,06	17,80	5933
100,03	5,79	5783			
Mittel 0,05860			Mittel 0,05920		
in Nr. I bei 19,90°.			in Nr. II bei 19,41°.		
299,23	17,85	0,05967	299,70	17,49	0,05835
200,17	11,38	5683	199,60	11,68	5853
100,63	5,69	5652			
Mittel 0,05767			Mittel 0,05844		
			in Nr. III bei 17,18°.		
			414,58	23,97	0,05782
			309,92	17,37	5603
			199,53	10,94	5483
			Mittel 0,05623		

Als Temperatur einer Beobachtungsreihe ist hierbei das arithmetische Mittel der beiden Ablesungen der Temperatur des Wasserbades zu Anfang und am Ende einer Reihe angegeben. Die Temperatur des Wasserbades war bei allen im Laufe dieser Untersuchung angestellten Versuchen am Ende gewöhnlich etwas (meist 0,01°) niedriger als zu Anfang, trotz des durch Zahlen nachweisbaren, immer vorhandenen Strebens der umgebenden Luft, die Temperatur des ganzen Systems zu erhöhen. Diese Temperaturabnahme erklärt sich dadurch, dass durch Bildung von Wasserdampf unter der Glocke der Luft-

pumpe beim Evacuiren dem Wasserbade Wärme entzogen wird. Da diese Wärmeabnahme annähernd ersetzt wird durch Wärmezufuhr aus der umgebenden Luft, war die Temperatur der Wasserbäder immer hinreichend constant; die Benutzung eines Wasserbades unter der Glocke der Luftpumpe bildet sonach keine Fehlerquelle, vielmehr macht sie eine andere Fehlerquelle, der besonders von den Herren Röntgen und Schneider¹⁾ grosse Bedeutung beigelegt wird, nämlich die durch die umgebende Luft hervorgebrachten Temperaturschwankungen unschädlich; freilich ist diese Fehlerquelle bei der hier angewandten Methode wegen der Kürze der Beobachtungszeit an sich schon geringer, als bei allen anderen Methoden. Auch für die Eisbäder, um dies des Zusammenhanges wegen hier einzuschalten, war die Benutzung unter der Glocke der Luftpumpe kein Nachtheil, wie schon daraus erhellt, dass von 25 Eisbädern 16 die Temperatur 0° behielten; dieses günstige Ergebniss stammt daher, dass die Oberflächenschicht, deren immer zunehmende Temperatur dichtere Wasserschichten entstehen lässt, die durch ihr Herabsinken die Constanz der Temperatur 0° gefährden, Abkühlung durch Verbrauch von Verdampfungswärme erleidet.

Folgende Tab. V bringt eine Zusammenstellung der Resultate für die fünf Beobachtungsreihen. Um vergleichbare Werthe zu erhalten, ist mit Hülfe der ermittelten Werthe und des Regnault-Grassi'schen Werthes für die Compressibilität des Wassers bei 0° diejenige bei 15° linear interpolirt worden nach der Relation:

$$(2) \quad \mu = \mu_0 \cdot (1 + m \cdot t),$$

wo μ_0 die Compressibilität des Wassers bei 0° und m eine Constante ist, die als „Temperaturfactor“ bezeichnet werden soll.

Die in der letzten Verticalreihe der nachfolgenden Tab. V angeführten Werthe für die Compressibilität des Wassers bei 15° stimmen zunächst untereinander recht gut überein; dieses Ergebniss, erhalten durch fünf Beobachtungsreihen mit drei Piëzometern von sehr verschiedenen Constanten k , von denen die eine

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 180.

z. B. mehr als dreimal kleiner ist, als eine andere, liefert den Beweis für die Brauchbarkeit der hier benutzten Methode zur Bestimmung der Constanten k und macht die Gültigkeit der ermittelten Werthe von k sehr wahrscheinlich. Die Uebereinstimmung der Resultate untereinander gestattet, das Mittel der fünf Werthe, $46,36 \cdot 10^{-6}$, als die Compressibilität des Wassers bei 15° und den Temperaturfactor $-0,005\,221$ im Folgenden vergleichsweise zu benutzen.

V. Volumenänderung von Wasser in Millionteln des Volumens.

Piëzometer Nr.	Const. $k \cdot 10^6$	Temp. t°	Scheinbare Volumenabnahme für		Wahre Volumenabnahme	Temperaturfactor m	$\mu \cdot 10^6$ bei 15°
			1 mm	1 Atm.			
I	1,35	17,08°	0,05860	44,54	45,89	-0,005 134	46,43
I	1,35	19,0	5767	43,83	45,18	5 357	46,26
II	0,90	15,90	5920	44,99	45,89	5 513	46,14
II	0,90	19,41	5844	44,42	45,32	5 100	46,45
III	3,24	17,18	5623	42,74	45,98	4 999	46,53
Mittel						-0,005 221	46,36

Ein Vergleich des hier für die Compressibilität des Wassers bei 15° ermittelten Werthes mit den Werthen früherer Beobachter (cf. Tab. III) zeigt, dass der gefundene Werth zwischen den früher erhaltenen liegt, wodurch die soeben gezogenen Schlüsse erhärtet werden.

Schliesslich ist noch zur Controle der negativen Constanten k des anderwärts nicht benutzten Piëzometers IV eine Beobachtungsreihe mit Wasser bei $16,5^\circ$ angestellt worden, die für die scheinbare Compressibilität $\delta \cdot 10^6$ 47,43 ergeben hat, also mit Benutzung der negativen Constanten für die wahre Compressibilität 46,59 liefert, ein Ergebniss, das mit den Resultaten nach:

Grassi	Quincke	Pagliani u. Vicentini	eigener Beobachtung ¹⁾
46,84	46,94	45,37	45,97

recht gut übereinstimmt, insofern der Werth zwischen diesen liegt.

1) Grassi, l. c. p. 477; Quincke, l. c. p. 410; Pagliani u. Vicentini, l. c. p. 172; Eigene Beobachtung cf. p. 27.

pumpe beim Evacuiren dem Wasserbade Wärme entzogen wird. Da diese Wärmeabnahme annähernd ersetzt wird durch Wärmezufuhr aus der umgebenden Luft, war die Temperatur der Wasserbäder immer hinreichend constant; die Benutzung eines Wasserbades unter der Glocke der Luftpumpe bildet sonach keine Fehlerquelle, vielmehr macht sie eine andere Fehlerquelle, der besonders von den Herren Röntgen und Schneider¹⁾ grosse Bedeutung beigelegt wird, nämlich die durch die umgebende Luft hervorgebrachten Temperaturschwankungen unschädlich; freilich ist diese Fehlerquelle bei der hier angewandten Methode wegen der Kürze der Beobachtungszeit an sich schon geringer, als bei allen anderen Methoden. Auch für die Eisbäder, um dies des Zusammenhanges wegen hier einzuschalten, war die Benutzung unter der Glocke der Luftpumpe kein Nachtheil, wie schon daraus erhellt, dass von 25 Eisbädern 16 die Temperatur 0° behielten; dieses günstige Ergebniss stammt daher, dass die Oberflächenschicht, deren immer zunehmende Temperatur dichtere Wasserschichten entstehen lässt, die durch ihr Herabsinken die Constanz der Temperatur 0° gefährden, Abkühlung durch Verbrauch von Verdampfungswärme erleidet.

Folgende Tab. V bringt eine Zusammenstellung der Resultate für die fünf Beobachtungsreihen. Um vergleichbare Werthe zu erhalten, ist mit Hülfe der ermittelten Werthe und des Regnault-Grassi'schen Werthes für die Compressibilität des Wassers bei 0° diejenige bei 15° linear interpolirt worden nach der Relation:

$$(2) \quad \mu = \mu_0 \cdot (1 + m \cdot t),$$

wo μ_0 die Compressibilität des Wassers bei 0° und m eine Constante ist, die als „Temperaturfactor“ bezeichnet werden soll.

Die in der letzten Verticalreihe der nachfolgenden Tab. V angeführten Werthe für die Compressibilität des Wassers bei 15° stimmen zunächst untereinander recht gut überein; dieses Ergebniss, erhalten durch fünf Beobachtungsreihen mit drei Piëzometern von sehr verschiedenen Constanten k , von denen die eine

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 180.

z. B. mehr als dreimal kleiner ist, als eine andere, liefert den Beweis für die Brauchbarkeit der hier benutzten Methode zur Bestimmung der Constanten k und macht die Gültigkeit der ermittelten Werthe von k sehr wahrscheinlich. Die Uebereinstimmung der Resultate untereinander gestattet, das Mittel der fünf Werthe, $46,36 \cdot 10^{-6}$, als die Compressibilität des Wassers bei 15° und den Temperaturfactor $-0,005\,221$ im Folgenden vergleichsweise zu benutzen.

V. Volumenänderung von Wasser in Millionteln des Volumens.

Piézometer Nr.	Const. $k \cdot 10^6$	Temp. t°	Scheinbare Volumenabnahme für		Wahre Volumenabnahme	Temperaturfactor m	$\mu \cdot 10^6$ bei 15°
			1 mm	1 Atm.			
I	1,35	17,08 ^o	0,05860	44,54	45,89	-0,005 134	46,43
I	1,35	19,0	5767	43,83	45,18	5 357	46,26
II	0,90	15,90	5920	44,99	45,89	5 513	46,14
II	0,90	19,41	5844	44,42	45,32	5 100	46,45
III	3,24	17,18	5623	42,74	45,98	4 999	46,53
Mittel						-0,005 221	46,36

Ein Vergleich des hier für die Compressibilität des Wassers bei 15° ermittelten Werthes mit den Werthen früherer Beobachter (cf. Tab. III) zeigt, dass der gefundene Werth zwischen den früher erhaltenen liegt, wodurch die soeben gezogenen Schlüsse erhärtet werden.

Schliesslich ist noch zur Controle der negativen Constanten k des anderwärts nicht benutzten Piézometers IV eine Beobachtungsreihe mit Wasser bei $16,5^\circ$ angestellt worden, die für die scheinbare Compressibilität $\delta \cdot 10^6$ 47,43 ergeben hat, also mit Benutzung der negativen Constanten für die wahre Compressibilität 46,59 liefert, ein Ergebniss, das mit den Resultaten nach:

Grassi	Quincke	Pagliani u. Vicentini	eigener Beobachtung ¹⁾
46,84	46,94	45,37	45,97

recht gut übereinstimmt, insofern der Werth zwischen diesen liegt.

1) Grassi, l. c. p. 477; Quincke, l. c. p. 410; Pagliani u. Vicentini, l. c. p. 172; Eigene Beobachtung cf. p. 27.

**Die Versuche zur Bestimmung der Compressibilität
wässeriger Chloridlösungen.**

Da die Compressibilität eine Function der Temperatur ist, machten sich, um auch bei höherer Temperatur als 0° einen vergleichbaren Werth zu erhalten, zwei Beobachtungsreihen für jede Lösung nöthig. Das Auskochen der Salzlösungen kurz vor ihrem Gebrauche hatte leider den Nachtheil, dass die Lösungen ihre Concentration änderten, und daher nicht immer der gewünschte Salzgehalt vorhanden war.

Von Chlornatrium wurden sechs Lösungen untersucht, hiervon fünf bei zwei Temperaturen, während eine Lösung, Nr. II, nur bei $14,76^{\circ}$ beobachtet wurde; von dieser ist angenommen, dass die Compressibilität bei 15° , auf welche Temperatur zum Vergleiche die Werthe interpolirt wurden, so wenig von derjenigen bei $14,76^{\circ}$ abweiche, dass diese für jene gesetzt werden dürfe. Mit Ausnahme der Lösung IV konnten alle Chlornatriumlösungen in einem Schneebeade untersucht werden; alle anderen Salzlösungen mussten sich mit Eisbädern begnügen.

Die fünf Chlorkaliumlösungen sind mit Ausnahme von Nr. V bei zwei Temperaturen untersucht worden, ebenso die fünf Chlorammoniumlösungen.

Chlorcalciumlösungen wurden sieben bei zwei Temperaturen untersucht; von der 38-procentigen Lösung VII ist die Nullgradbestimmung hier nicht zu verwenden, weil diese Lösung bei 0° , wohl infolge zu grosser Zähigkeit, beim Auspumpen der Luft ihr Volumen nicht vergrösserte. Bei $17,7^{\circ}$ untersucht, zeigte dieselbe Lösung bei Anwendung relativ grosser Druckzunahmen (500 mm) eine Erscheinung, die an anderen Salzlösungen niemals, wohl aber früher von mir an anderen Flüssigkeiten, besonders an Benzol beobachtet worden war, ein Zurückschlagen der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr bald nach Wiederherstellung des barischen Gleichgewichtes unter der Glocke der Luftpumpe. Man wird geneigt sein, diese Erscheinung in das Gebiet der elastischen Nachwirkung von Flüssigkeiten zu verweisen; indessen lässt sich das Zurückschlagen der Flüssigkeitskuppe auch einfach mit

einer Volumenvergrößerung durch Compressionswärme in den sehr empfindlichen Piézometern erklären. Die Gleichung der mechanischen Wärmetheorie¹⁾:

$$(3) \quad \frac{dT}{T} = \frac{13,596}{424} \cdot \frac{d_p v}{c_p} \cdot dp,$$

wo die partielle Ableitung $d_p v / dT$ die Aenderung des Volumens mit der Temperatur bei constantem Druck, T die absolute Temperatur, p den Druck (1 mm Quecksilberdruck bei 0° als Einheit) und c_p die in Calorien gemessene specifische Wärme eines homogenen Körpers bei constantem Druck darstellt, liefert für den Grenzfall, wo eine 40-procentige Chlorcalciumlösung bei 25° der hunderttheiligen Scala in dem empfindlichsten Piézometer I eine Druckzunahme von 500 mm erleidet, als Temperaturzunahme 0,0033°. Da das Piézometer I nun so empfindlich ist, dass eine 40-procentige Chlorcalciumlösung im Capillarrohr um 1 mm steigt, wenn die Temperatur um 0,0033° zunimmt, so beträgt das Steigen dieser Salzlösung durch Compressionswärme gerade 1 mm, wird also auch dann sichtbar sein, wenn dieser Grenzfall nicht ganz erreicht wird.

Chlorbariumlösungen wurden fünf, Chlorstrontiumlösungen vier bei zwei Temperaturen untersucht.

Folgende Tab. VI bringt die scheinbare Volumenabnahme von Salzlösungen, wie sie die Beobachtungsreihen direct ergeben haben; die Anordnung der Verticalreihen ist dieselbe, wie oben bei II und IV, die Horizontalreihen stellen wieder Sätze von Beobachtungen dar.

Tab. VII gibt eine Zusammenstellung der in VI festgestellten Mittelwerthe für die scheinbare Volumenabnahme durch den Druck von 1 mm, ferner die daraus berechnete scheinbare und die wahre Compressibilität.

Tab. VIII bringt die aus den Beobachtungen bei zwei Temperaturen für 15° interpolirte Compressibilität und die dabei verwandten Temperaturfactoren m .

1) Abgeleitet aus der für homogene Körper aufgestellten Relation (4) in Clausius, Mechanische Wärmetheorie 1. p. 186. 1876.

VI. Scheinbare Volumenabnahme von Salzlösungen durch hydrostatischen Druck.

Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm	Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm
p	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	p	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$

Chlornatriumlösung I.

mm	bei 0°		mm	bei 16,44°	
300,00	19,16	0,06386	499,75	29,21	0,05845
200,33	12,93	6452	401,25	23,61	5884
		Mittel 0,06419	300,70	17,30	5754
			200,13	11,31	5653
					Mittel 0,05784

Chlornatriumlösung II.

	bei 14,76°	
400,58	23,13	0,05775
300,12	17,10	5696
199,84	11,09	5550
100,58	5,44	5404
		Mittel 0,05606

Chlorkaliumlösung V.

	bei 0°	
500,50	21,86	0,04367
400,40	17,38	4341
300,20	12,95	4813
199,97	8,59	4294
		Mittel 0,04329

Chlornatriumlösung III.

	bei 0°			bei 15,0°	
499,78	22,83	0,04567	500,23	21,57	0,04311
400,70	18,27	4559	401,35	17,14	4271
300,08	13,59	4528	300,28	13,16	4383
200,08	8,97	4485	200,00	8,58	4290
100,48	4,50	4482	100,13	4,19	4182
		Mittel 0,04524			Mittel 0,04287

Chlornatriumlösung IV.

	bei 0,06°			bei 21,98°	
500,47	20,85	0,04165	500,00	21,37	0,04274
400,03	16,47	4117	400,57	17,08	4265
300,50	12,46	4148	299,83	12,40	4134
		Mittel 0,04143			Mittel 0,04224

Chlornatriumlösung V.

	bei 0°			bei 16,44°	
500,13	17,18	0,03434	299,88	10,71	0,03571
400,38	13,81	3450	199,93	7,08	3543
300,83	10,61	3531	100,15	3,49	3481
100,38	3,57	3553			Mittel 0,03532
		Mittel 0,03492			

Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm	Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm
p	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	p	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$

Chlornatriumlösung VI.

mm	bei 0°		mm	bei 15,46°	
500,15	15,25	0,03049	500,10	15,64	0,03126
400,68	11,89	2967	400,28	12,66	3164
300,08	9,35	3117	299,88	9,74	3248
200,13	6,33	3166	200,30	6,33	3161
100,25	3,18	3168			
	Mittel	0,03093		Mittel	0,03175

Chlorkaliumlösung I.

	bei 0°			bei 15,85°	
500,00	31,15	0,06229	500,03	32,22	0,06444
400,13	24,64	6159	400,07	24,50	6124
299,83	18,58	6196	300,17	18,19	6060
	Mittel	0,06195		Mittel	0,06209

Chlorkaliumlösung II.

	bei 0°			bei 16,01°	
400,07	23,70	0,05925	399,80	22,18	0,05547
299,90	17,77	5925	298,93	16,36	5484
199,67	11,62	5822	200,00	10,86	5430
	Mittel	0,05891	99,50	5,25	5277
				Mittel	0,05435

Chlorkaliumlösung III.

	bei 0°			bei 15,21°	
500,23	27,88	0,05574	500,20	26,58	0,05314
400,17	22,32	5577	399,97	20,06	5015
299,63	16,37	5465	299,37	14,70	4909
	Mittel	0,05539		Mittel	0,05079

Chlorkaliumlösung IV.

	bei 0°			bei 13,75°	
500,37	23,75	0,04747	500,57	23,44	0,04682
400,27	18,77	4689	400,37	18,32	4576
299,90	14,08	4696	299,90	13,64	4549
200,03	9,35	4672	199,67	8,78	4394
	Mittel	0,04701		Mittel	0,04550

Chlorammoniumlösung I.

	bei 0°			bei 18,35°	
500,27	32,89	0,06574	500,27	29,28	0,05854
400,23	26,12	6525	400,43	22,87	5712
300,03	19,39	6463	300,80	16,73	5562
	Mittel	0,06521		Mittel	0,05709

Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm	Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm
p	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	p	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$
Chlorammoniumlösung II.					
mm	bei 0,05°		mm	bei 20,85°	
499,97	27,88	0,05577	500,07	26,42	0,05284
400,30	22,10	5520	400,18	20,64	5158
300,70	16,53	5497	300,40	15,43	5137
Mittel	0,05531		Mittel	0,05193	
Chlorammoniumlösung III.					
	bei 0°			bei 16,98°	
500,40	26,90	0,05375	500,43	26,57	0,05310
400,30	21,22	5301	400,20	20,79	5195
299,90	15,64	5205	300,07	15,52	5173
Mittel	0,05294		Mittel	0,05226	
Chlorammoniumlösung IV.					
	bei 0°			bei 21,01°	
499,30	24,71	0,04949	500,00	22,46	0,04492
400,13	19,97	4991	400,30	17,87	4463
300,40	14,81	4930	300,10	13,49	4495
Mittel	0,04957		Mittel	0,04483	
Chlorammoniumlösung V.			Chlorcalciumlösung VII.		
	bei 18,66°			bei 17,68°	
500,13	21,73	0,04345	500,00	11,94	0,02388
400,20	16,93	4231	400,27	9,72	2429
300,43	12,34	4106	299,90	7,83	2610
Mittel	0,04227		Mittel	0,02476	
Chlorcalciumlösung I.					
	bei 0,05°			bei 17,14°	
500,33	31,43	0,06283	400,47	26,16	0,05532
400,33	24,91	6223	299,90	18,56	6188
300,07	18,50	6165	201,07	12,15	6042
199,63	12,15	6087			
Mittel	0,06190		Mittel	0,06254	
Chlorcalciumlösung II.					
	bei 0°			bei 16,34°	
500,37	26,79	0,05353	500,27	30,88	0,06174
400,33	21,17	5289	400,23	24,20	6046
300,37	15,87	5282	300,27	17,00	5660
Mittel	0,05308		Mittel	0,05960	
Chlorcalciumlösung III.					
	bei 0°			bei 15,53°	
500,07	22,99	0,04598	500,20	24,12	0,04822
400,23	18,58	4642	400,37	18,70	4671
299,93	13,71	4570	300,37	13,89	4624
200,07	9,35	4671	200,47	9,23	4603
Mittel	0,04620		Mittel	0,04680	

Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm	Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm
p	$\Delta v \cdot 10^3$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	p	$\Delta v \cdot 10^3$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$

Chlorealciumlösung IV.

mm	bei 0°		mm	bei 16,96°	
500,53	20,38	0,04071	500,07	19,18	0,03835
400,27	15,90	3973	400,67	15,74	3929
299,63	11,69	3900	299,87	11,68	3895
200,37	7,82	3904	200,03	7,61	3807
Mittel 0,03962			Mittel 0,03867		

Chlorealciumlösung V.

	bei 0,04°			bei 22,10°	
499,83	19,23	0,03848	500,03	19,43	0,03886
400,57	15,22	3799	400,57	15,43	3852
300,37	11,15	3712	300,10	11,36	3787
Mittel 0,03786			Mittel 0,03842		

Chlorealciumlösung VI.

	bei 0,12°			bei 15,69°	
500,40	16,38	0,03273	500,27	18,34	0,03666
400,73	12,83	3201	400,20	14,23	3555
299,93	9,43	3145	300,33	10,37	3452
200,27	6,05	3023	200,03	6,83	3416
Mittel 0,03161			Mittel 0,03522		

Chlorbariumlösung I.

	bei 0°			bei 18,91°	
500,93	32,58	0,06503	501,00	29,39	0,05867
400,97	25,49	6357	401,07	22,87	5703
300,33	19,13	6368	300,73	16,68	5547
Mittel 0,06409			Mittel 0,05706		

Chlorbariumlösung II.

	bei 0°			bei 19,06°	
499,87	30,20	0,06041	499,80	28,04	0,05611
400,17	24,21	6049	400,63	22,60	5642
300,10	18,01	6001	300,87	16,67	5542
Mittel 0,06030			Mittel 0,05598		

Chlorbariumlösung III.

	bei 0,04°			bei 21,31°	
500,53	28,38	0,05670	500,20	26,66	0,05330
399,97	22,43	5607	400,47	21,16	5285
300,33	16,81	5599	300,30	15,73	5237
Mittel 0,05625			Mittel 0,05284		

Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm	Druck- zunahme	Volumen- abnahme	Volumen- abnahme für 1 mm
p	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	p	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$

Chlorbariumlösung IV.

mm	bei 0°		mm	bei 21,21°	
500,30	24,60	0,04917	500,17	25,59	0,05116
400,80	20,06	5006	401,03	19,90	4962
300,13	14,74	4914	300,10	13,65	4547
		Mittel 0,04946			Mittel 0,04875

Chlorbariumlösung V.

	bei 0°			bei 18,90°	
499,80	23,41	0,04684	500,03	23,40	0,04680
400,30	18,97	4739	400,13	18,29	4571
300,67	14,03	4666	300,50	13,60	4526
		Mittel 0,04696	200,57	8,91	4442
			Mittel 0,04555		

Chlorstrontiumlösung I.

	bei 0,01°			bei 16,30°	
500,20	33,98	0,06794	500,00	29,39	0,05879
400,10	27,95	6985	400,27	23,34	5882
300,17	20,64	6877	300,27	17,04	5672
		Mittel 0,06885			Mittel 0,05794

Chlorstrontiumlösung II.

	bei 0°			bei 18,73°	
500,20	29,51	0,05900	500,20	27,31	0,05459
400,50	23,30	5818	399,93	21,52	5382
300,20	17,36	5783	300,23	16,15	5378
		Mittel 0,05834			Mittel 0,05406

Chlorstrontiumlösung III.

	bei 0,17°			bei 17,57°	
500,33	22,94	0,04585	500,33	24,12	0,04821
400,07	18,09	4523	400,20	18,80	4699
300,17	13,56	4414	299,80	13,91	4640
		Mittel 0,04507			Mittel 0,04720

Chlorstrontiumlösung IV.

	bei 0°			bei 19,69°	
500,08	19,60	0,03919	500,10	21,68	0,04335
400,20	15,48	3869	400,23	15,67	3917
300,10	11,26	3752	299,50	11,83	3951
		Mittel 0,03847			Mittel 0,04068

VII. Volumenänderung wässriger Chloridlösungen.

Nr.	Procent- gehalt	Tem- peratur t°	Piëzo- meter- constante $k \cdot 10^6$	scheinbare für		wahre für 1 Atm.
				1 mm	1 Atm.	

Chlornatriumlösungen.

I	1,32	0°	0,90	0,06419	48,79	49,7
I	"	16,44	0,90	5784	43,96	44,9
II	3,51	14,76	1,35	5606	42,61	44,0
III	13,53	0	1,35	4524	34,38	35,7
III	"	15,0	1,35	4287	32,58	33,9
IV	18,18	0,06	1,35	4143	31,49	32,8
IV	"	21,98	1,35	4224	32,11	33,5
V	22,16	0	1,35	3492	26,54	27,9
V	"	16,44	1,35	3532	26,84	28,2
VI	26,21	0	1,35	3093	23,51	24,9
VI	"	15,46	1,35	3175	24,13	25,5

Chlorkaliumlösungen.

I	2,52	0°	0,90	0,06195	47,08	48,0
I	"	15,85	0,90	6209	47,19	48,1
II	5,35	0	0,90	5891	44,77	45,7
II	"	16,01	0,90	5435	41,28	42,2
III	10,68	0	1,35	5539	42,09	43,4
III	"	15,21	1,35	5079	38,61	40,0
IV	16,81	0	0,90	4701	35,73	36,6
IV	"	13,75	0,90	4550	34,58	35,5
V	22,83	0	0,90	4329	32,90	33,8

Chlorammoniumlösungen.

I	2,29	0°	1,35	0,06521	49,56	50,9
I	"	18,35	1,35	5709	43,39	44,7
II	11,62	0,05	"	5531	42,04	43,4
II	"	20,85	"	5193	39,47	40,8
III	17,58	0	"	5294	40,26	41,6
III	"	16,98	"	5226	39,72	41,1
IV	21,58	0	"	4957	37,67	39,0
IV	"	21,01	"	4483	34,07	35,4
V	26,30	18,66	"	4227	32,13	33,5

Chlorealciumlösungen.

I	3,86	0,05°	1,35	0,06190	47,04	48,4
I	"	17,14	"	6254	47,53	48,9
II	8,01	0	0,90	5308	40,34	41,2
II	"	16,34	0,90	5960	45,30	46,2
III	14,08	0	"	4620	35,12	36,0
III	"	15,53	"	4680	35,57	36,5
IV	22,50	0	1,35	3962	30,11	31,5
IV	"	16,96	"	3867	29,39	30,7

3*

Nr.	Procent- gehalt	Tem- peratur t°	Piezo- meter- constante $k \cdot 10^6$	scheinbare für		wahre für 1 Atm.
				1 mm	1 Atm.	

Chlorcalciumlösungen. (Fortsetzung.)

V	28,06	0,04 ⁰	1,35	0,03786	28,77	30,1
V	"	22,10	"	3842	29,19	30,5
VI	28,23	0,12	"	3161	24,03	25,4
VI	"	15,69	"	3522	26,76	28,1
VII	37,89	17,68	0,90	2476	18,82	19,7

Chlorbariumlösungen.

I	2,11	0 ⁰	1,35	0,06409	48,71	50,1
I	"	18,91	"	5706	43,37	44,7
II	4,52	0	0,90	6030	45,82	46,7
II	"	19,06	"	5598	42,54	43,4
III	10,84	0,04	"	5625	42,75	43,7
III	"	21,31	"	5284	40,15	41,1
IV	18,44	0	1,35	4946	37,58	38,9
IV	"	21,21	"	4875	37,04	38,4
V	20,16	0	"	4696	35,70	37,1
V	"	18,90	"	4555	34,62	36,0

Chlorstrontiumlösungen.

I	1,24	0,01 ⁰	1,35	0,06885	52,32	53,7
I	"	16,30	"	5794	44,08	45,4
II	6,43	0	"	5834	44,34	45,7
II	"	18,73	"	5406	41,09	42,4
III	17,70	0,17	"	4507	34,26	35,6
III	"	17,57	"	4720	35,87	37,2
IV	27,26	0	"	3847	29,23	30,6
IV	"	19,69	"	4068	30,91	32,3

VIII. Volumenabnahme von Chloridlösungen durch hydrostatischen Druck von einer Atmosphäre.

Lösung Nr.	Procent- gehalt	Spec. Gewicht bei 15 ⁰	$\mu \cdot 10^6$		Tem- peratur t°	Tempera- turfactor m	$\mu \cdot 10^6$ bei 15 ⁰
			bei 0 ⁰	bei t°			

Wasser	0 ⁰	1,0000	50,3	46,4	15 ⁰	-0,005 221	46,4
--------	----------------	--------	------	------	-----------------	------------	------

Chlornatriumlösungen.

I	1,32	1,0095	49,7	44,9	16,4 ⁰	-0,005 912	45,3
II	3,51	0254	—	44,0	14,8	—	44,0
III	13,53	1002	35,7	33,9	15,0	-0,003 358	33,9
IV	18,18	1366	32,8	33,5	22,0	+0,000 859	33,3
V	22,16	1688	27,9	28,2	16,4	+0,000 654	28,2
VI	26,21	2028	24,9	25,5	15,5	+0,001 614	25,5

Lösung Nr.	Procent- gehalt	Spec. Gewicht bei 15°	$\mu \cdot 10^6$		Tem- peratur t°	Tempera- turfactor m	$\mu \cdot 10^6$ bei 15°
			bei 0°	bei t°			

Chlorkaliumlösungen.

I	2,52	1,0164	48,0	48,1	15,9°	+0,000 145	48,1
II	5,35	346	45,7	42,2	16,0	-0,004 772	42,4
III	10,68	705	43,4	40,0	15,2	-0,005 267	40,0
IV	16,81	1133	38,6	35,5	13,8	-0,002 283	35,4
V	22,83	1569	33,8	—	—	—	—

Chlorammoniumlösungen.

I	2,29	1,0072	50,9	44,7	18,4°	-0,006 604	45,9
II	11,62	355	43,4	40,8	20,9	-0,002 847	41,5
III	17,58	525	41,6	41,1	17,0	-0,000 764	41,1
IV	21,58	636	39,0	35,4	21,0	-0,000 391	36,5
V	26,30	766	—	33,5	18,7	—	—

Chlorealciumlösungen.

I	3,86	1,0329	48,4	48,9	17,1°	+0,000 593	48,8
II	8,01	0693	41,2	46,2	16,3	+0,007 360	45,8
III	14,08	1249	36,0	36,5	15,5	+0,000 805	36,5
IV	22,50	2080	31,5	30,7	17,0	-0,001 349	30,8
V	23,06	2137	30,1	30,5	22,1	+0,000 630	30,4
VI	28,23	2687	25,4	28,1	15,7	+0,006 908	28,0
VII	37,89	3784	—	19,7	17,7	—	—

Chlorbariumlösungen.

I	2,11	1,0193	50,1	44,7	18,9°	-0,005 640	45,8
II	4,52	0415	46,7	43,4	19,1	9 684	44,1
III	10,84	1041	43,7	41,1	21,3	2 801	41,8
IV	18,44	1899	38,9	38,4	21,2	0 654	38,6
V	20,16	2082	37,1	36,0	18,9	1 542	36,2

Chlorstrontiumlösungen.

I	1,24	1,0113	53,7	45,4	16,3°	-0,009 482	46,0
II	6,43	0589	45,7	42,4	18,7	-0,003 797	43,1
III	17,70	1736	35,6	37,2	17,6	+0,002 599	37,0
IV	27,26	2869	30,6	32,3	19,7	+0,002 790	31,9

Um zunächst die für die Compressibilität von Chloridlösungen bei 0 und bei 15° erhaltenen Werthe für die Lösungen eines und desselben Salzes miteinander vergleichen zu können, ist zu den Procentgehalten p als Abscissen die millionfache Compressibilität $\mu \cdot 10^6$ bei 0 und 15° als Ordinate auf beiliegender Tafel (Fig. 2) eingetragen, und sind die Spitzen der aufeinander folgenden Ordinaten sind durch Gerade verbunden worden.

Für die Chlornatriumlösungen zeigt die 0°-Curve einen

sehr regelmässigen Verlauf, wie er andererseits kaum wieder gefunden wurde; die Benutzung von Schneeädern bei Chlornatriumlösungen legt die Vermuthung nahe, dass der unregelmässige Verlauf der anderen Curven zum Theil durch Temperaturschwankungen veranlasst worden sein mag.

Die Anomalie des Wassers, bei höherer Temperatur eine kleinere Compressibilität zu besitzen als bei 0° , lässt erwarten, dass verdünnte Salzlösungen, die ja auch die übrigen in viel kleinerem Temperaturintervall auftretende Anomalie des Wassers zeigen, über dem Gefrierpunkte ein Maximum der Dichte zu besitzen¹⁾, in weit stärkerem Maasse, d. h. bis zu einer höheren Concentration, der Anomalie des Wassers in Bezug auf die Veränderlichkeit der Compressibilität mit der Temperatur folgen, weil diese Anomalie ein ausgedehnteres Temperaturgebiet umfasst als jene. Der Vergleich der 0° - und der 15° -Curve für die Chlornatriumlösungen bestätigt denn auch diese Erwartung; erst bei einer Concentration von 17,3 Proc., wo sich in der Zeichnung beide Curven schneiden, verschwindet die Anomalie.

Bemerkenswerth ist ferner für die Chlornatriumlösungen, dass von dem Procentgehalte an, wo der Temperaturfactor m positive Werthe besitzt, diese sehr wenig schwanken und immer einen sehr kleinen Betrag haben, für diese Lösungen charakteristische Eigenschaften, von denen die letztere schon Grassi (cf. p. 15) an einer stark concentrirten Lösung bemerkte.

Für die Chlorkaliumlösungen hat die 0° -Curve ebenfalls einen gleichmässigeren Verlauf, als die 15° -Curve; diese zeigt eine auffallende Erscheinung, anfangs ein Steigen, d. h. sehr verdünnte Chlorkaliumlösungen besitzen bei 15° eine grössere Compressibilität als Wasser von derselben Temperatur. Da die gleiche Eigenthümlichkeit bei 0 oder 15° auch verdünnte Lösungen anderer Salze zeigen, soll dieselbe unten gemeinschaftlich besprochen werden. Weiter ist die Compressibilität von Chlorkaliumlösungen in allen Concentrationen bei höherer Temperatur kleiner als bei 0° ; auch

1) Vgl. die Zusammenstellung der bezüglichlichen Untersuchungen für Chlornatriumlösungen von Zöppritsch, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 505. 1871.

mit dieser Eigenthümlichkeit stehen diese Lösungen nicht vereinzelt da, vielmehr tritt sie bei den Lösungen anderer Salze reiner hervor.

Die Chlorammoniumlösungen zeigen die beiden gleichen Anomalien wie die Chlorkaliumlösungen: Sehr verdünnte Lösungen besitzen, hier bei 0° , eine grössere Compressibilität als Wasser, und die Compressibilität ist für alle Concentrationen bei 0° grösser als bei 15° . Dass die Chlorammoniumlösungen sich unter denjenigen Lösungen befinden, die alle vorkommenden Anomalien vereint zeigen, darf nach den bisher gesammelten Erfahrungen nicht überraschen; denn in Bezug auf die Aenderung des Volumens beim Lösen von wasserfreien Salzen in Wasser¹⁾, auf das electrische Leitungsvermögen²⁾ und auf die Cohäsion³⁾ von Salzlösungen, auf den Absorptionscoëfficienten für Kohlensäure⁴⁾, auf die electromotorische Kraft eines aus zwei Lösungen und einem Metall zusammengesetzten galvanischen Elementes⁵⁾ und endlich in Bezug auf die Verdünnungswärme von Salzlösungen⁶⁾ bildet Chlorammonium eine Ausnahme.

Die für die Chlorcalciumlösungen entworfenen Curven zeigen die grösste Unregelmässigkeit, wohl infolge der relativ grossen Schwankungen bei den Versuchen mit diesen Lösungen. Sehr schön zeigt die 15° -Curve die Anomalie verdünnter Lösungen.

Alle untersuchten Chlorbariumlösungen besitzen bei 0° eine grössere Compressibilität, als bei höherer Temperatur.

Die Anomalie verdünnter Salzlösungen zeigen die Chlorstrontiumlösungen am auffallendsten; die 15° -Curve ist fast genau eine Gerade, obwohl die Schwankungen in den ermittelten Werthen keine kleinen sind. Bemerkenswerth ist der Schluss aus dem parallelen Laufe beider Curven von ca.

1) Dilatation statt Contraction.

2) F. Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 233. 1875.

3) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 339. 1877.

4) Mackenzie, Wied. Ann. 1. p. 451. 1877.

5) Kittler, Wied. Ann. 15. p. 391. 1882.

6) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1883.

17 Proc. an, dass für stärker concentrirte Lösungen der Einfluss der Temperatur auf die Compressibilität von der Concentration unabhängig ist, wie bei den Chlornatriumlösungen.

Vergleichung der numerischen Resultate mit denen anderer Beobachter.

In der folgenden Tab. IX sind die Werthe für die Compressibilität von wässerigen Chloridlösungen angeführt, wie sie andere Beobachter fanden und soweit ihnen hier vergleichbare Werthe gegenübergestellt werden konnten. Die Werthe der Herren Röntgen und Schneider für die relativ scheinbare Compressibilität mussten nach der dazu angegebenen Relation¹⁾, die freilich keine besonders bestimmte Constante für das Piëzometer benutzt, umgerechnet werden. In einer soeben erschienenen Abhandlung von Hrn. Braun²⁾ finden sich vier Bestimmungen der Compressibilität von gesättigten Salzlösungen, von denen hier diejenige für Chlornatrium zum Vergleiche dienen kann.

Soweit dies meine Untersuchungen gestatten, sind in der letzten Verticalreihe die hier gefundenen Werthe bei derselben Temperatur angeführt. Bei allen erwähnten Bestimmungen der Compressibilität sind zehn Atmosphären Druck nicht überschritten worden, daher die dort erhaltenen Werthe mit den meinigen wohl vergleichbar.

IX. Compressibilität wässeriger Chloridlösungen.

Lösung von	Procentgehalt	Compressibilität $\mu \cdot 10^6$ bei t°	Temp. t°	Beobachter ³⁾	Compressibilität nach eigener Beobachtung
NaCl	15,3	34,9	18,0°	Wertheim	33,5 bei 18,5°
"	24	25,7	18,1	} Grassi {	27,6 " 15
"	15,32	32,1	18,5		33,5 " 18,5
CaCl ₂	23,05	30,6	17,3		30,5 " 17,3

1) cf. Röntgen u. Schneider, l. c. p. 199.

2) Braun, Sitzungsber. d. Münch. Acad., math.-phys. Classe. 1886. p. 209.

3) Wertheim, Ann. de chim. et de phys. (3) 23. p. 473. 1848; Grassi, ib. (3) 31. p. 478. 1851.

Lösung von	Procent-gehalt	Compressibilität $\mu \cdot 10^6$ bei t°	Temp. t°	Beobachter	Compressibilität nach eigener Beobachtung
KCl	4,76	41,9	15	Amaury u. Descamps	48,6 " 15
"	13,04	35,6	15		38,2 " "
NaCl	4,05	42,9	18	Röntgen und Schneider	42,6 " 18
"	8,27	39,4	"		39,3 " "
"	14,07	35,2	"		35,2 " "
"	20,06	31,3	"		30,9 " "
KCl	4,88	43,2	"		43,3 " 15
"	9,90	40,2	18,1	Braun	40,4 " "
AmCl.	3,51	44,3	18		44,4 " 18
"	7,23	42,5	17,9		42,9 " 17,9
NaCl	26,2	27	1		24,9 " 0

Die hier ermittelten Werthe stimmen mit denen anderer Beobachter recht gut überein, besonders gut mit den gleichzeitig festgestellten Werthen der Herren Röntgen und Schneider.

Die Anomalie verdünnter Lösungen einiger Salze.

Die in der soeben dargelegten Uebereinstimmung begründete Sicherheit der hier ermittelten Werthe kommt auch den Bestimmungen mit verdünnten Lösungen zu, von denen einige insofern Anomalien ergeben haben, als ihre Compressibilität grösser als diejenige des Wassers gefunden wurde. Bei den Versuchen mit den schwächsten Lösungen gegenüber denen mit concentrirten Lösungen sind ausserdem alle Fehlerquellen, gleichviel welcher Entstehungsart, auf ein Minimum reducirt. Wenn im besonderen die vier die erwähnte Anomalie ergebenden Beobachtungsreihen mit den schwächsten Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium in einem Wasserbad und von Chlorammonium und Chlorstrontium in einem Eisbade einzeln betrachtet werden, zeigt sich bei keiner dieser Reihen eine Erscheinung, die Bedenken veranlassen könnte.

Die Thatsache, dass die Anomalie verdünnter Salzlösungen immer nur bei einer der beiden Beobachtungstempera-

Amaury u. Descamps, Compt. rend. 68. p. 1564. 1869; Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 29. p. 186—194. 1886; Braun, Sitzungsber. d. Münch. Acad., math.-phys. Classe. 1886. p. 209.

turen auftritt, zeigt, wie immer die Anomalie sich erklären lasse, jedenfalls eine grosse Abhängigkeit der Compressibilität von der Temperatur.

Während in anderen bisher beobachteten Fällen, wo eine geringe Menge Salz eine physikalische Eigenschaft des Wassers wesentlich modificirt (electrisches Leitungsvermögen, Capillarconstante), die Modification immer in dem Sinne statthat, in dem das Salz überhaupt, auch in grösseren Mengen, die betreffende Eigenschaft des Wassers modificirt, vergrössern, obgleich Salze in Wasser gelöst, im Allgemeinen die Compressibilität desselben verkleinern, geringe Quantitäten einiger Salze die Compressibilität des Wassers. Für solche Salze gibt es immer eine Lösung, welche dieselbe Compressibilität besitzt, wie Wasser von derselben Temperatur. — Es gibt also Salzlösungen, deren Compressibilität grösser ist, als die Compressibilität desjenigen Bestandtheiles der Lösung, der am meisten compressibel ist. Aehnliche Erscheinungen sind bei Mischungen für andere physikalische Constanten beobachtet worden, z. B. für die specifische Wärme von Wasser-Alkoholgemischen mit geringem Alkoholgehalt¹⁾, bei denen diese Constante grösser ist, als diejenige des Wassers. Aber auch für dieselbe physikalische Constante bestehen Analogien, so z. B. ist nach Pagliani und Palazzo²⁾ die Compressibilität von allen Alkohol-Wassergemischen, welche bei ca. 20° weniger als 38 Proc. und bei 0° weniger als 50 Proc. Alkohol enthalten, kleiner als die Compressibilität des Wassers, desjenigen Bestandtheiles der Gemische mit der kleineren Compressibilität; man beachte auch hier den starken Einfluss der Temperatur auf die Compressibilität. Was aber schon beim Mischen als dem einfacheren Processe statthat, darf umsoweniger beim Lösen überraschen.

Ferner haben Colladon und Sturm³⁾ beobachtet, dass absorbirte Luft die Compressibilität des Wassers verkleinert, also auch hier eine analoge Erscheinung, indem die Com-

1) Schüller, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 116. 1871; Dupré u. Page, ib. Ergbd. 5. p. 221. 1871.

2) Pagliani u. Palazzo, Atti di Torino. 19. p. 1017—1036. 1884.

3) Colladon u. Sturm, l. c. p. 142.

compressibilität der Vereinigung von Luft und Wasser kleiner ist, als diejenige des Bestandtheiles mit der kleineren Compressibilität.

Für die Anomalien bei höherer Temperatur und bei 0° ist übrigens je ein Wahrscheinlichkeitsgrund anzuführen. Durch das Streben mancher Salze, die Anomalie des Wassers, bei 0° eine grössere Compressibilität zu besitzen, als bei höherer Temperatur, bei einer geringen Concentration auszugleichen, ist, in der graphischen Darstellung betrachtet, ein Steigen der 15° -Curve erklärlich; so wenigstens liesse sich die Anomalie bei den Chlorcalciumlösungen deuten. Ferner liegt bei sehr verdünnten Salzlösungen, als welche wenigstens die 1,24-procentige Chlorstrontiumlösung angesehen werden darf, der Gefrierpunkt sehr wenig unter 0° , wie besonders für Chlornatriumlösungen und zwar mehrfach¹⁾ festgestellt worden ist. Wenn daher sehr verdünnte Salzlösungen bei 0° untersucht werden, so ist sehr wohl denkbar, dass der Ausscheidungsprocess von festem Salz, wie er bei dem Gefrieren einer jeden Salzlösung statthat, bei der wenig über dem Gefrierpunkte der Salzlösung liegenden Beobachtungstemperatur 0° durch Umlagerung der kleinsten Theilchen bereits eingeleitet wird. In diesem Uebergangsstadium der Salzlösungen sind Anomalien sehr wahrscheinlich; freilich müssten dann auch für andere Constanten solche beobachtet werden. Hr. F. Kohlrausch, der sich seit mehr als einem Jahrzehnt mit verdünnten Salzlösungen als Electrolyten beschäftigt, hat nach eigener Angabe²⁾ früher nicht schwächere als fünfprocentige Salzlösungen bei der Discussion der Resultate benutzt; wohl habe er auch schwächere Lösungen untersucht, bei diesen aber hätten sich Unregelmässigkeiten gezeigt; daher habe er früher die Resultate bei den Versuchen mit schwachen Lösungen ausgeschieden. Ein Gleiches glaubte ich hier nicht thun zu dürfen, da eine durch sichere Beobachtungen festgestellte Anomalie schliesslich auch zur Erforschung der Natur von Salzlösungen dienen kann.

1) Vgl. die Zusammenstellung der Resultate von Despretz, Karsten, u. Rossetti bei Zöppritsch, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 505. 1871.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 163. 1885.

Resultate.

Die für die Compressibilität wässeriger Chloridlösungen bei 0 und 15° ermittelten Werthe, die, in Tab. VIII auf p. 36 angeführt, in Figur 2 der Tafel I im gegenseitigen Zusammenhange, in ihrer Beziehung zur Concentration der Salzlösungen dargestellt sind, führen zu folgenden Schlüssen, natürlich unter der Beschränkung, dass diese nur für die untersuchten Salzlösungen, und zwar nur bis zu dem Salzgehalte gültig sind, bis zu dem sie beobachtet wurden, und nur in dem Temperaturgebiet Berechtigung haben, das bei den Beobachtungen gewählt wurde.

1. Die Compressibilität wässeriger Lösungen eines und desselben Chlorides ist bei derselben Temperatur im Allgemeinen um so kleiner, je concentrirter die Lösung ist.

2. Geringe Quantitäten verschiedener Salze modificiren die Compressibilität des Wassers sehr verschieden, und zwar hängt diese Modification ausser von der Quantität des gelösten Salzes und von diesem selbst wesentlich von der Temperatur ab.

3. Schwache Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium bei ca. 15° und von Chlorammonium und Chlorstrontium bei 0° besitzen eine grössere Compressibilität als Wasser von derselben Temperatur.

Es gibt daher immer eine Lösung dieser Salze, welche dieselbe Compressibilität besitzt, wie Wasser von derselben Temperatur.

4. Alle verdünnten Salzlösungen zeigen in Bezug auf die Temperatur die Anomalie des Wassers, bei 0° eine grössere Compressibilität zu besitzen, als bei höherer Temperatur.

Diese Eigenschaft verdünnter Salzlösungen, die bisher bei Flüssigkeiten nur für Wasser und Glycerin¹⁾ bekannt war, liefert eine Reihe von Flüssigkeiten mit demselben anomalen Verhalten wie Wasser.

1) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 409. 1883.

5. Die Lösungen von Chlorammonium und Chlorcalcium, wahrscheinlich auch diejenigen von Chlorkalium, besitzen bei jeder Concentration die Eigenschaft des Wassers, eine mit wachsender Temperatur abnehmende Compressibilität.

6. Die Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlorstrontium verhalten sich von einer gewissen, bei den verschiedenen Salzen sehr verschieden starken Concentration an wie die meisten Flüssigkeiten: Die Compressibilität wächst mit der Temperatur, und zwar ist für die stärker concentrirten Lösungen von Chlornatrium und Chlorstrontium der Einfluss der Temperatur von der Concentration unabhängig, für die ersteren Lösungen im besonderen sehr gering.

7. Derjenige Concentrationsgrad, von dem an die Lösungen dieser drei Salze sich normal verhalten, liefert für jedes derselben eine Lösung mit der Eigenschaft, dass ihre Compressibilität von der Temperatur unabhängig ist.

Diese Eigenschaft von Flüssigkeiten war bisher nicht bekannt.

8. Wenn die Salze nach der Grösse der Compressibilität gleichconcentrirter Lösungen geordnet werden — um dies zu erleichtern und einer späteren Benutzung wegen wurde Tab. X entworfen — zeigt sich bei 0° von den zehnprocentigen Lösungen an dieselbe Reihenfolge, abgesehen von CaCl_2 , das bei den zehnprocentigen Lösungen noch unter NaCl steht:

AmCl , BaCl_2 , KCl , SrCl_2 , CaCl_2 , NaCl .

Bei 15° ist die Reihenfolge bis auf eine Vertauschung von KCl mit SrCl_2 dieselbe, nur kommt sie erst von 15 Proc. an rein zur Geltung. Die Herren Röntgen und Schneider¹⁾ haben als Reihenfolge derselben Chloride, welche hier untersucht wurden:

AmCl , KCl , NaCl

gefunden, wenn Lösungen mit äquivalenten Mengen Salz in derselben Menge Wasser miteinander verglichen werden.

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 189.

X. Compressibilität von Chloridlösungen, interpolirt für ganze Procente.

Lösung von	bei 0°					bei 15°				
	5 Proc.	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	25 Proc.	5 Proc.	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	25 Proc.
NaCl	45,5	39,7	34,8	30,6	25,8	42,5	37,5	33,7	30,9	26,3
KCl	46,0	43,7	38,6	35,1	—	43,1	40,3	36,7	35,4	—
AmCl	48,7	44,7	42,4	40,0	—	44,6	42,3	41,3	38,3	—
CaCl ₂	46,4	39,5	35,5	32,8	28,3	48,0	42,7	35,8	32,5	29,5
BaCl ₂	46,5	44,0	41,1	37,2	—	44,0	42,1	40,0	36,4	—
SrCl ₂	47,9	42,5	38,1	34,4	31,7	43,9	41,2	38,5	35,8	33,1

Rechnet man für die Lösungen dieser drei Salze die Procentgehalte der Tab. VIII in die Anzahl Molecüle Salz um, die in 100 Molecülen Wasser gelöst sind, und interpolirt dann die Compressibilität auf runde Molecülzahlen, so zeigen die drei Salze, wenn man sie nach der Grösse der Compressibilität ihrer wässerigen Lösungen mit äquivalenten Mengen Salz ordnet, für alle Concentrationen und bei 0 und 15° dieselbe Reihenfolge, wie sie von den Herren Röntgen und Schneider festgestellt wurde.

Chlorstrontium liegt in der hier aufgestellten Reihenfolge immer zwischen Chlorbarium und Chlorcalcium, in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass „die Verbindungen des Strontiums in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften fast stets zwischen den Verbindungen des Calciums und des Bariums angetroffen werden“.¹⁾

Eine einfache Beziehung der Compressibilität zur Dichtigkeit der Salzlösungen lässt sich nicht ermitteln. Im Vergleiche mit gleichconcentrirten Lösungen anderer Salze besitzen die Chlorammoniumlösungen mit der kleinsten Dichtigkeit die grösste Compressibilität; freilich widersprechen die Chlorammoniumlösungen selbst in der Abhängigkeit ihrer Compressibilität von der Temperatur einer einfachen Beziehung zwischen Compressibilität und Dichtigkeit. Für die Lösungen anderer Salze als Chlorammonium macht sich das Streben geltend, eine um so grössere Compressibilität zu besitzen:

1) Gerlach, l. c. p. 101.

je grösser die Dichtigkeit ist, immer gleichconcentrirte Lösungen verschiedener Salze miteinander verglichen.

Beziehung der Compressibilität wässeriger Chloridlösungen zum Aequivalentgewicht der gelösten Salze.

Die Differenz zwischen der Compressibilität μ_0 des Wassers und derjenigen μ_p einer p -procentigen Salzlösung bei derselben Temperatur ist ein Maass für die Modification, welche das in Wasser gelöste Salz in der Compressibilität desselben hervorruft. Multiplicirt man diese aus den Werthen der Tab. X gebildeten Differenzen mit dem Aequivalentgewicht M_s des gelösten Salzes, so hat das Product für gleichconcentrirte Lösungen angenähert einen und denselben Werth c :

$$(4) \quad (\mu_0 - \mu_p) \cdot M_s = c.$$

Nur die Lösungen von Chlorammonium mit dessen geringer Modification der Compressibilität des Wassers und dem kleinen Aequivalentgewicht folgen dieser Gesetzmässigkeit nicht; bei der Ausnahmestellung der Chlorammoniumlösungen darf dieses Ergebniss nicht überraschen. Die Werthe des Productes auf der linken Seite von (4) für die Lösungen der anderen Chloride bei 0° sind in der folgenden Tab. XI zusammengestellt. Bei den fünfprocentigen Lösungen sind die Abweichungen vom Mittel noch zu gross, als dass schon bei dieser Concentration die Gesetzmässigkeit rein zur Geltung käme.

Die Abweichungen der einzelnen Werthe c sind nicht gross; sie übertreffen z. B. nicht die direct vergleichbaren Abweichungen, welche die Herren F. Kohlrausch und O. Grottrian¹⁾ für eine ähnliche Beziehung bei der electrischen Leitungsfähigkeit von Chloridlösungen erhalten haben. Dividirt man die Proportionalitätsfactoren c (vorletzte Verticalreihe) durch die Procente p , so erhält man fast eine und dieselbe Zahl c_1 gleich 0,000116; daher gilt folgende Gesetzmässigkeit, die für die Werthe der Compressibilität

1) F. Kohlrausch u. O. Grottrian, Pogg. Ann. 154. p. 236. 1875.

XI. Beziehung der Compressibilität von Metallchloridlösungen zum Aequivalentgewicht der gelösten Salze.

Lösung von	Compressi- bilität μ_p bei 0°	Aequi- valent- gewicht M_s	$(\mu_0 - \mu_p) \cdot M_s$	Abweich. vom Mittel
10 Proc.				
BaCl ₂	0,000 044 0	208	0,00130	+ 11
(KCl) ₂	43 7	149	98	- 21
SrCl ₂	42 5	158	123	+ 4
(NaCl) ₂	39 7	117	124	+ 5
CaCl ₂	39 5	111	120	+ 1
Mittel			0,00119	
15 Proc.				
BaCl ₂	0,000 041 1	208	0,00171	- 3
(KCl) ₂	38 6	149	174	0
SrCl ₂	38 0	158	178	+ 4
CaCl ₂	35 5	117	164	- 10
(NaCl) ₂	34 8	111	181	+ 7
Mittel			0,00174	
20 Proc.				
BaCl ₂	0,000 037 2	208	0,00272	+ 37
(KCl) ₂	35 1	149	226	- 9
SrCl ₂	34 4	158	251	+ 16
CaCl ₂	32 8	117	194	- 41
(NaCl) ₂	30 6	111	231	- 4
Mittel			0,00235	
25 Proc.				
SrCl ₂	0,000 031 7	158	0,00294	+ 19
CaCl ₂	28 3	117	244	- 31
(NaCl) ₂	25 8	111	287	+ 12
Mittel			0,00275	

bei 15° erst von den 15-procentigen Lösungen an rein zur Geltung kommt:

9. Die Modification, welche ein in Wasser gelöstes Metallchlorid in der Compressibilität desselben hervorruft, ist von einem gewissen Salzgehalte an dem Procentgehalt der Lösung an Salz direct und dem Aequivalentgewichte des Salzes umgekehrt proportional.

$$(5) \quad \mu_0 - \mu_p = c_1 \cdot \frac{p}{M_s} = C \cdot p.$$

Von einem gewissen Procentgehalte an ist also die Compressibilität einer Metallchloridlösung angenähert eine lineare Function des Procentgehaltes, oder: von einer gewissen Abscisse p an müssen die Curven, deren Ordinaten die Compressibilität darstellen, gerade Linien sein, deren Richtungsconstanten dem Aequivalentgewicht des Salzes umgekehrt proportional sind.

Führt man statt des Procentgehaltes p die Anzahl a Molecüle Salz, die in 100 Molecülen Wasser vom Aequivalentgewicht M_w gelöst sind, vermittelst der Relation:

$$(6) \quad a = 100 \cdot \frac{p \cdot M_w}{(100 - p) M_s}$$

in die Gesetzmässigkeit (5) ein, so gelangt man zu der Gleichung einer Hyperbel mit den Variablen a und μ , ebenso wie die Herren Röntgen und Schneider¹⁾ diese Beziehung fanden. Freilich erhärtet die hier zunächst gefundene einfachere Relation (5) nicht die Behauptung²⁾ der Herren Röntgen und Schneider, dass das Verhalten der Lösungen in Bezug auf Compressibilität übersichtlicher sei, wenn nicht Lösungen gleichen Procent-, sondern gleichen Molecülgehaltes miteinander verglichen werden.

Eine Anwendung der Compressibilität von wässrigen Chloridlösungen.

Die Volumenverminderung ΔV , die beim Lösen eines wasserfreien Salzes in Wasser oder in einer seiner wässrigen Lösungen die Volumeneinheit der Lösung erleidet, die Contraction, entsteht durch Wirkung von Molecularkräften, die durch das Zusammentreten von Salz und Wasser oder Salzlösung erweckt werden. Dieselbe Aenderung ΔV , die irgend welche Molecularkräfte erzeugen, kann durch hydrostatischen Druck hervorgebracht werden, und zwar sei der Druck, der dieselbe Wirkung hat wie jene Molecularkräfte,

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 193.

2) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 166.

nämlich die Erzeugung der Contraction, der „Contractionsdruck“ genannt. Unter Contractionsdruck — sein Analogon im Falle einer Dilatation der „Dilatationszug“ — sei also verstanden die Anzahl Atmosphären, welche eine Aenderung der Volumeneinheit der entstehenden Salzlösung um den Betrag der Contraction bewirken.

Der Contractionsdruck liefert ein Maass der in ihrer Wirkung diesem gleichen Molecularkräfte, die bei dem Process des Lösens auftreten, nicht aller dieser Kräfte, sondern nur desjenigen Theils derselben, der sich in seiner Wirkung durch Volumenänderung kundgibt; denn es ist wahrscheinlich, dass die erweckten Molecularkräfte auch innere Veränderungen irgend welcher Art hervorrufen, die sich nicht so leicht wie diejenigen des Volumens bemerkbar machen, es sei denn durch Abgabe oder Verbrauch von Wärme. Immerhin ist es aber schon interessant, diesen einen Theil der Molecularkräfte messen zu können.

Wenn Salz in einer seiner Lösungen gelöst wird, so vertheilt sich die Contraction auf das in der Volumeneinheit vorhandene Volumen α der primären Lösung und auf das in demselben Raume vorhandene Volumen β Salz. Das Gesetz dieser Vertheilung ist aber nicht bekannt, daher das vorgelegte Problem nicht direct lösbar, auch dann nicht, wenn die Compressibilität fester Salze bekannt wäre; denn wenn man mit Hülfe dieser Grösse auch den Einfluss des festen Salzes berücksichtigen könnte, so würde man doch immer noch die Annahme machen müssen, dass die Compressibilität des gelösten Salzes dieselbe sei, wie die des festen. Die letztere habe ich übrigens zu bestimmen versucht, nämlich aus der Volumenänderung eines Gemenges von Salz und einer Flüssigkeit, also mittelst einer Methode, die derjenigen zur Bestimmung thermischer Constanten von festen Körpern analog ist, vor dieser aber den Vorzug genießt, dass das Gesetz der Druckvertheilung bekannt ist, während die Vertheilung der Wärme in einer solchen Combination noch unbekannten Gesetzen folgt. Als Flüssigkeit wurde Benzol, dann Steinöl, als Salz in einem hessischen Tiegel geschmolzenes Chlornatrium gewählt; aber es wollte

trotz stundenlangen Auskochens des Gemenges und Behandlung desselben unter der Glocke der Luftpumpe die Luft von der sehr grossen Oberfläche des Salzes sich nicht vollständig entfernen lassen. Diesem Uebelstande wurde schliesslich dadurch abgeholfen, dass als Flüssigkeit die bei 0° gesättigte Lösung desjenigen Salzes (Chlorammonium) gewählt wurde, dessen Constante bestimmt werden sollte, und das durch Abkühlung auf 0° einer bei höherer Temperatur gesättigten Salzlösung in dem Piëzometer sich ausgeschieden hatte. Aber auch diese Methode lieferte bisher wegen der geringen Quantitäten Salz, die sich ausscheiden, keine genügenden Resultate; Hrn. Braun¹⁾ indessen ist es später nach genau derselben Methode gelungen, für vier Salze die Compressibilität zu bestimmen.

Es wird angenommen, dass, wenn nur geringe Quantitäten Salz zu der Salzlösung I treten, die sicherlich geringe Volumenänderung, welche die in die Volumeneinheit der resultirenden Lösung II eintretende Menge Salz erleidet, so klein sei, dass sie gegen die Volumenänderung, welche das in der Volumeneinheit enthaltene Volumen der Lösung I erfährt, vernachlässigt werden dürfe. Dieselbe Aenderung ΔV , welche die Volumeneinheit der Salzlösung II erleidet, soll nach Annahme nur das in der Volumeneinheit enthaltene Volumen α der Lösung I erfahren. In 1 Vol. der Lösung II sind enthalten:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{100 - p'}{100 - p} \cdot \frac{\sigma'}{s} = \alpha \text{ Vol. Salzlösung I und} \\ \frac{p' - p}{100 - p} \cdot \frac{\sigma'}{\sigma_1} = \beta \text{ Vol. Salz,} \\ \alpha \text{ Vol. Lösung I} + \beta \text{ Vol. Salz} = 1 \text{ Vol. Lösung II,} \end{array} \right.$$

wo σ' das specifische Gewicht der p' -procentigen Lösung II und s das nach Annahme allein modificirte specifische Gewicht der p -procentigen Lösung I, mit dem dieselbe in die Lösung II eintritt, σ_1 das specifische Gewicht des Salzes ist.

1) Braun, Sitzungsber. der Münch. Acad., math.-phys. Cl. 1886. p. 208.

α Vol. der Lösung I erleiden eine Aenderung ΔV^1), folglich erleidet 1 Vol. dieser Lösung die Aenderung $\Delta V/\alpha$. Wohl darf die kleine Volumenänderung vernachlässigt werden, welche das in der Volumeneinheit enthaltene Volumen β Salz erfährt, nicht aber β selbst. Dieselbe Aenderung denke man sich nun hervorgebracht durch den Contractionsdruck P , d. h. die Anzahl Atmosphären, welche eine Aenderung der Volumeneinheit der p' -procentigen Lösung II um ΔV oder der p -procentigen Lösung um $\Delta V/\alpha$ bewirken; dann erzeugt eine Atmosphäre Druck eine Aenderung der Volumeneinheit der Lösung I um:

$$\frac{\Delta V}{\alpha \cdot P} = \frac{\Delta V}{(1 - \beta) \cdot P},$$

wenn Druckzunahme und Volumenabnahme auch bei diesen, wie sich zeigen wird, sehr grossen Druckkräften als einander proportional angesehen werden dürfen. Da das spezifische Gewicht s in α nicht bekannt, ist α vermittelst der Relation (7) durch β ersetzt worden. Diejenige Aenderung aber, welche die Volumeneinheit einer Flüssigkeit durch eine Druckzunahme von einer Atmosphäre erleidet, ist die Compressibilität dieser Flüssigkeit, hier also die Compressibilität μ_p der p -procentigen Lösung I; folglich ist:

$$\frac{\Delta V}{(1 - \beta) \cdot P} = \mu_p,$$

woraus durch Ersetzen des Werthes β aus (7):

$$(8) \quad P = \frac{\Delta V}{\left[1 - \frac{p' - p}{100 - p} \frac{\sigma'}{\sigma_1} \right] \cdot \mu_p}.$$

Der durch diese Relation bestimmte Contractionsdruck P als die Anzahl Atmosphären, welche eine Aenderung der

1) Streng genommen erleidet die Contraction ΔV nicht die Volumeneinheit der Lösung II, sondern das Volumen $1 + \Delta V$ derselben, oder, unter Berücksichtigung der gemachten Annahme, nicht das Volumen α der Lösung I, sondern das Volumen $\alpha + \Delta V$. Da indessen der Einfluss dieses sehr kleinen Summanden ΔV nur darin besteht, dass Glieder geschaffen werden, die in den Relationen ΔV in höheren Potenzen auftreten lassen, diese aber, wie eigens hierzu angestellte Rechnungen ergeben haben, gegen das Glied mit der ersten Potenz hier vernachlässigt werden dürfen, kann die oben angegebene Beziehung als richtig angesehen werden.

Volumeneinheit der p' -procentigen Lösung II um den Betrag der Contraction ΔV bewirken, wenn die p' -procentige Lösung II aus der p -procentigen Lösung I entsteht, kann zunächst keine directe Verwendung finden, da er auch eine Function des Procentgehaltes p ist und daher mit diesem variirt; oder: P stellt nur den partiellen Contractionsdruck dar, nur diejenigen Druckkräfte, welche pro Volumeneinheit beim Entstehen der Lösung II aus I ausgeübt werden; gewünscht wird aber der totale Contractionsdruck, den die Molecularkräfte pro Volumeneinheit von Wasser angefangen bis zur Fertigstellung der Salzlösung ausgeübt haben. Um diesen zu erhalten, wird als primäre Lösung Wasser genommen und durch Zusetzen einer geringen Menge Salz die erste resultirende Lösung geschaffen. In diesem Falle ist der partielle Contractionsdruck P_0 gleich dem totalen. Wenn nun die so erhaltene Salzlösung, von der die Volumeneinheit einen Contractionsdruck P_0 erlitten hat, zur primären Lösung I einer neuen Lösung II gewählt wird, bei deren Entstehung der partielle Contractionsdruck P entwickelt wird, so ist, da die Lösung II in der Volumeneinheit α Vol. der primären Lösung I enthält, von der die Volumeneinheit den Contractionsdruck P_0 , also α Vol. $\alpha \cdot P_0$ Atmosphären erlitten haben, zu dem partiellen Druck P dieser Bruchtheil α von P_0 zu addiren, um den Totaldruck zu erhalten, den pro Volumeneinheit der p' -procentigen Lösung Molecularkräfte im ganzen ausgeübt haben:

$$\Sigma P = P + \alpha \cdot P_0.$$

Hierauf wird die resultirende Lösung, indem Salz zugesetzt wird, zur primären Lösung einer neuen Lösung; indem man so fortschreitet, ist allemal zu dem partiellen Druck, den die Relation (8) liefert, der Bruchtheil α des totalen Druckes ΣP der primären Lösung zu addiren, um den totalen Contractionsdruck der resultirenden Lösung pro Volumeneinheit zu erhalten.

Folgende Tab. XII gibt die Resultate der Berechnung, wie sie für die oben benutzten Salzlösungen angestellt wurde. Alle Functionen der Temperatur sind auf 15° bezogen. Das theoretische specifische Gewicht τ wurde berechnet nach der Relation:

$$\tau = \frac{100 - p}{\frac{100 - p'}{\sigma} + \frac{p' - p}{\sigma_1}},$$

wo σ und σ_1 die beobachteten spezifischen Gewichte der Salzlösung I und des Salzes bedeuten, die letzteren sind den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein p. 89—99 entnommen; die Contraction ΔV wurde berechnet nach der Relation:

$$\Delta V = \frac{\sigma' - \tau}{\sigma'},$$

wo σ' das beobachtete spezifische Gewicht der resultirenden Lösung II. Die vorletzte Verticalreihe enthält den nach der Relation (8) berechneten partiellen Contractionsdruck beim Entstehen der resultirenden Lösung aus der primären, die letzte Reihe den totalen Contractionsdruck.

XII. Contractionsdruck in der Volumeneinheit von wässrigen Chloridlösungen.

Primäre Lös. I		Resultirende Lösung II			Partieller	Totaler
Salz-	$\mu \cdot 10^6$	Salz-	Spec. Gewicht	Con-	Contractiondr.	Contractiondr.
gehalt	bei 15°	gehalt	beobacht. theoret.	traction	P	ΣP
p		p'	σ'	τ	ΔV	

NaCl-Lösungen.

Proc.		Proc.			Vol.	Atm.	Atm.
0	46,36	1,32	1,0095	1,0074	0,001313	35,86	35,9
1,32	45,3	3,51	1,0254	1,0216	3706	82,7	118,2
3,51	44,0	13,53	1,1002	1,0843	14452	347,2	459,1
13,53	33,9	18,18	1,1366	1,1299	5895	178,8	624,9
18,18	33,6	22,16	1,1688	1,1633	4706	145,3	753,7
22,16	28,2	26,21	1,2028	1,1972	4656	170,3	902,0

KCl.

0	46,4	2,52	1,0164	1,0126	0,003739	81,7	81,7
2,52	48,1	5,35	1,0348	1,0310	3672	77,6	158,0
5,35	42,4	10,68	1,0705	1,0634	6632	161,3	314,5
10,68	40,0	16,81	1,1133	1,1053	7186	186,8	489,2

AmCl.

0	46,4	2,29	1,0072	1,0079	-0,00070	- 15,2	- 15,2
2,29	45,9	11,62	1,0355	1,0407	502	-147,4	-161,6
11,62	41,5	17,58	1,0525	1,0583	551	-139,7	-293,2
17,58	41,1	21,58	1,0636	1,0684	451	-113,6	-396,8

Primäre Lös. I	Resultirende Lösung II				Partieller Contractionsdr. P	Totaler Contractionsdr. ΣP
	Salzgehalt p	$\mu \cdot 10^6$ bei 15°	Salzgehalt p'	Spec. Gewicht beobacht. σ' theoret. τ	Contraction ΔV	

CaCl₂.

Proc.		Proc.			Vol.	Atm.	Atm.
0	46,4	3,86	1,0329	1,0217	0,010843	238,2	238,2
3,86	48,8	8,01	1,0693	1,0549	13467	281,7	514,9
8,01	45,8	14,08	1,1249	1,1071	15824	357,5	855,2
14,08	36,5	22,50	1,2080	1,1820	21523	623,8	1433,4
22,50	30,8	23,06	1,2137	1,2120	01401	45,6	1473,3
23,06	30,4	28,23	1,2687	1,2518	13321	455,6	1872,2

BaCl₂.

0	46,4	2,11	1,0193	1,0159	0,009366	72,4	72,4
2,11	45,8	4,52	1,0415	1,0381	3264	71,7	153,6
4,52	44,1	10,84	1,0041	1,0943	8876	205,0	355,7
10,84	41,8	18,44	1,1899	1,1756	12018	295,2	641,5
18,44	38,6	20,16	1,2082	1,2075	0579	15,1	652,4

SrCl₂.

0	46,4	1,24	1,0113	1,0084	0,002868	62,1	62,1
1,24	46,0	6,43	1,0589	1,0482	10105	223,6	284,5
6,43	43,1	17,70	1,1736	1,1494	20621	501,7	773,1
17,70	37,0	27,26	1,2869	1,2640	17795	505,7	1241,0

Um vergleichbare Werthe zu erhalten, müssen die Zahlen der letzten Verticalreihe für runde Moleculzahlen interpolirt werden; dies ist in der folgenden Tab. XIII geschehen, wo die erste Verticalreihe die Anzahl α Molecüle Salz angibt, die in 100 Molecülen Wasser gelöst sind (umgerechnet nach der Relation (6) auf p. 49), die zweite bringt den interpolirten totalen Contractionsdruck P (früher ΣP genannt) für äquivalente Salzmengen, die dritte ist entstanden durch Division der Grössen P der zweiten durch die entsprechenden α der ersten, um die Uebersicht zu erleichtern; in der letzten Reihe sind die Verhältnisse des Contractionsdruckes einer Metallchloridlösung zu demjenigen einer Lösung mit äquivalenter Menge Chlornatrium gebildet.

XIII. Contractionsdruck von wässerigen Chloridlösungen mit äquivalenten Salzmengen.

Auf 100 Mol. aq. a Salz	Contractionsdruck P	P a	Verhältniss der Contractionsdrucke	Auf 100 Mol. aq. a Salz	Contractionsdruck P	P a	Verhältniss der Contractionsdrucke
(NaCl) ₂ .				CaCl ₂ .			
Mol.	Atm.			Mol.	Atm.		
0,5	104,1	208,2	1	0,5	183,2	366,4	1,76
1	199,3	199,3	1	1	365,2	365,7	1,78
2	383,6	191,8	1	2	675,2	337,6	1,76
3	556,0	185,3	1	3	951,1	317,0	1,71
4	702,7	175,7	1	4	1233,1	308,3	1,76
5	838,1	167,6	1	5	1510,1	302,0	1,80
				6	1772,6	395,4	—
					Mittel		1,76
(KCl) ₂ .				BaCl ₂ .			
Mol.	Atm.			Mol.	Atm.		
0,5	120,9	241,8	1,16	0,5	182,0	364,0	1,75
1	223,9	223,9	1,12	1	339,8	339,8	1,71
2	412,4	206,2	1,08	2	643,4	321,7	1,67
		Mittel	1,12			Mittel	1,71
(AmCl) ₃ .				SrCl ₂ .			
Mol.	Atm.			Mol.	Atm.		
0,5	— 24,0	— 48,0	—	0,5	187,2	374,4	1,80
1	— 64,3	— 64,3	—	1	346,2	346,2	1,74
2	— 114,7	— 72,4	—	2	626,8	313,4	1,63
3	— 236,9	— 79,0	—	3	914,5	304,8	1,65
4	— 334,0	— 83,5	—	4	1171,5	292,9	1,67
						Mittel	1,70

Vorstehende Tabelle liefert zunächst folgendes gemeinschaftliche Resultat:

10. Der Contractionsdruck, resp. Dilatationszug wässriger Chloridlösungen ist der Anzahl von gelösten Salz-moleculen nicht proportional, vielmehr erzeugen die ersten Moleculé Salz einen relativ grösseren Contractionsdruck, resp. kleineren Dilatationszug als die folgenden.

Dieses Resultat entspricht den Thatsachen, dass die ersten Moleculé Salz eine relativ grössere Contraction¹⁾, resp. kleinere Dilatation hervorbringen, als die folgenden. Die letztere Thatsache fand ich nirgends ausgesprochen; daher

1) Gerlach, l. c. p. 68 u. Nicol, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1881/82. p. 819.

habe ich dieselbe mit den Gerlach'schen Beobachtungen¹⁾ festzustellen versucht und bestätigt gefunden.

Die letzte Verticalreihe zeigt für die Lösungen desselben Salzes eine Constanz der Verhältnisse der Contractionsdrucke von Metallchloridlösungen mit äquivalenten Mengen Salz, und weiter ist die mittlere Verhältnisszahl bei den Lösungen der Chloride von Metallen der alkalischen Erden, Calcium, Barium und Strontium, fast genau dieselbe, daher gelten folgende Gesetzmässigkeiten:

11. Die Concentrationsdrucke von Metallchloridlösungen mit äquivalenten Mengen Salz in derselben Menge Wasser sind einander proportional, von Lösungen von Chloriden der Erdalkalimetalle im besonderen einander gleich.

Die mittlere Verhältnisszahl des Contractionsdruckes der CaCl_2 -Lösungen zu demjenigen der Chlornatriumlösungen, 1,76, ist der Verhältnisszahl 1,74 der Aequivalentgewichte von Calcium und Natrium so sehr benachbart, dass für die Lösungen dieser beiden Metallchloride noch folgende Gesetzmässigkeit gilt:

12. Die Contractionsdrucke von Lösungen äquivalenter Mengen von Chlornatrium und Chlorcalcium in derselben Menge Wasser verhalten sich bei gleichem Chlorgehalte wie die Aequivalentgewichte der beiden Metalle, die mit Chlor das Salz bilden.

Schliesslich soll hier noch ein Versuch erwähnt werden, der, ebenfalls nach der Luftdruckverminderungsmethode an- gestellt, eine Abhängigkeit des Leitungswiderstandes eines Electrolyten vom Drucke feststellen sollte. Zur Messung des Widerstandes wurde die von Hrn. F. Kohlrausch ausgebil- dete Brückenmethode mit Inductionsströmen und Telephon gewählt, wie sie Hr. G. Wiedemann²⁾ beschreibt. Es ergab sich, dass der electriche Leitungswiderstand einer 26,4-procentigen Chlornatriumlösung durch den Druck von beinahe einer Atmosphäre sich jedenfalls nicht mehr als

1) Gerlach, l. c. p. 11.

2) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 1. p. 477. 1882.

0,07 Proc. ändert, in Uebereinstimmung mit dem gleichzeitig festgestellten Resultate des Hrn. Fink¹⁾ für eine 26,39-procentige Chlornatriumlösung, deren Leitungswiderstand bei Anwendung von 500 Atmosphären Druck um noch nicht 1 Proc. verändert gefunden wurde.

Heidelberg, im Februar 1887.

**III. Ueber die Dichte des flüssigen Methans,
sowie des verflüssigten Sauerstoffs und Stickstoffs;
von K. Olszewski.**

(Hierzu Taf. I Fig. 3.)

In meiner Notiz²⁾ über die Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungscoëfficienten der flüssigen Sauerstoffes habe ich bereits in allgemeinen Umrissen die Methode dargelegt, deren ich mich bediente, um durch Messung des aus einem genau bestimmbareren Volumen flüssigen Sauerstoffes erhaltenen Gasvolumens die Dichte und den Ausdehnungscoëfficienten des ersteren abzuleiten. Diese Methode ist frei von Fehlerquellen und liefert genaue und übereinstimmende Resultate. Die auf die angegebene Weise bestimmten Dichten verschiedener verflüssigter Gase lassen sich jedoch nicht miteinander vergleichen, da die erhaltenen Flüssigkeitsvolumina bei ungleichen Temperaturen und unter verschiedenem Drucke gemessen werden, und sich auch die bestimmten Dichten zunächst nur auf diese Temperaturen und auf den während der Bestimmung stattgehabten Druck beziehen. Nun können aber die Dichten der verflüssigten Gase — wegen ihres sehr grossen Ausdehnungscoëfficienten, und weil sich ihr Volumen mit dem Drucke bedeutend ändert — bei verschiedenen Temperaturen und ungleichem Drucke sehr verschieden sein. Da aber eine Dichtebestimmung verschiedener verflüssigter Gase

1) Fink, Wied. Ann. 26. p. 481. 1885.

2) K. Olszewski, Wien. Anz. 20. März 1884. Nr. IX.

bei derselben Temperatur und demselben Drucke unmöglich ist, eine Bestimmung bei derselben Temperatur und verschiedenem Drucke nur für einige wenige Gase bewerkstelligt werden könnte: so entschloss ich mich, dieselbe bei allen Gasen für denselben, d. h. für den gewöhnlichen atmosphärischen Druck, und bei den diesem Drucke entsprechenden, mit der Natur der Gase wechselnden Siedetemperaturen zu bestimmen.¹⁾

I. Beschreibung des Apparates.

Der von mir verwendete Apparat ist derselbe, dessen ich mich seit September 1883 zur Verflüssigung des Wasserstoffes und der anderen sogenannten constanten Gase bediente. Bereits in einem am 21. Januar 1884 in einer Sitzung der Krakauer Academie der Wissenschaften verlesenen Briefe, sowie in den Comptes rendus, 98. p. 365. 1884, habe ich hervorgehoben, dass es mir infolge der Construction dieses Apparates gelungen sei, durch vollständige Ausschliessung der erwärmenden Einwirkung des den flüssigen Sauerstoff umgebenden Aethylens den ersteren sowohl bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, als auch im Vacuum durch einige Minuten im Sieden zu erhalten.

Die Einrichtung des Apparates ist aus Fig. 3 ersichtlich. Den hauptsächlichsten Bestandtheil bildet die 30 cm lange Verflüssigungsglasröhre *a*, von 3,5 mm Wanddicke und 14 mm innerem Durchmesser. Um das Gelingen der Experimente zu sichern, und einem Zustandekommen gefährlicher Explosionen möglichst vorzubeugen, wurde der Vorrichtung und Erprobung dieser Röhre ganz besondere Sorgfalt gewidmet. Zunächst wurde das eine Ende derselben sorgfältig zugeschmolzen und die Oeffnung am anderen Ende etwas erweitert. Hierauf wurde sie in eine grössere und weitere eiserne Röhre, welche mit gebrannter Magnesia gefüllt war, so hineingeschoben, dass ihre Wände von den Wänden der letzteren überall durch eine hinlänglich dicke Magnesialage

1) Einen wissenschaftlichen Werth hätten unstreitig die Bestimmungen der Dichten unfern von den kritischen Punkten der betreffenden Gase, zu welchem Zwecke der von mir früher angegebene Apparat verwendet werden könnte.

geschieden waren; das Ganze wurde dann in einem Verbrennungsgasofen auf dunkle Rothglühhitze erwärmt und durch längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten. Die noch heisse Röhre wurde schliesslich mit einer dicken Lage heisser Asche umgeben und bis zur vollständigen Abkühlung in derselben belassen.

Auf diese Art vorgerichtet, erwies sich die Glasröhre sowohl gegen hohen Druck, als auch gegen raschen Temperaturwechsel in hohem Grade widerstandsfähig. Durch mehr wie zwei Jahre bediente ich mich derselben bei allen meinen Versuchen über die Verflüssigung und das Gefrieren der Gase; trotz mehr als 100 Experimenten, hatte ich während dieser zwei Jahre keine einzige Explosion, obschon während eines jeden solchen Versuches die Röhre beiläufig durch anderthalb Stunden einem Drucke von 50—70 Atmosphären ausgesetzt war.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, ist das oben erweiterte Ende der Röhre in die Messingfassung *b* eingefügt, welche mittelst eines Schraubengewindes auf den oberen Theil der Messingfassung *c* aufgeschraubt werden kann. Das Gewinde wird vorher mit Siegelack bestrichen und heiss aufgeschraubt; es kommt dadurch ein Verschluss zu Stande, welcher sich selbst für einen Druck von 70 Atmosphären stets ausreichend erwies. Der obere Theil der Messingfassung *c* hat zwei Oeffnungen; die eine für das Wasserstoffthermometer, dessen Kugel bis auf den Grund von *a* reicht und mit der Thermometerröhre *d* durch ein capillares und elastisches Glasröhrchen in Verbindung steht; die andere zur Verbindung der Röhre *a* mit einer verzweigten Kupferröhre *e*, welche je nach Bedarf hinüberführt 1) zu dem Manometer *f*, mit welchen Druckhöhen gemessen werden, die geringer sind, als der Druck einer Atmosphäre; 2) zu einem Luftmanometer *g* zur Messung hohen Druckes; 3) zu einer grossen, zur Herstellung des Vacuums dienenden Luftpumpe; 4) zu dem Aspirator *r*, mit welchem die erhaltenen Gasvolumina gemessen werden (zur Verbindung mit der Luftpumpe und dem Aspirator dient der Hahn *h*); 5) mit einer eisernen Natterer'schen Flasche *i*, welche das zu verflüssigende Gas

unter einem Drucke von 60–80 Atmosphären aufgespeichert enthält. — Die Glasröhre *a* ist mittelst des Kautschukpfropfens *k* innerhalb eines Systemes von unten zugeschmolzenen, oben offenen Glasröhren befestigt; vom Boden der äussersten Röhre führt ein Glasröhrchen *n* durch eine im Boden eines Glaszylinders gebohrte Oeffnung.

Das Röhrensystem dient zur Aufnahme des flüssigen Aethylens und zur Bewahrung desselben vor dem erwärmenden Einflusse der umgebenden Luft. Die Wände der vier ineinander geschalteten Röhren berühren sich übrigens nirgends unmittelbar, sondern werden durch Korkstückchen und Filzringe auseinander gehalten; infolge dessen wird das in der inneren Glasröhre enthaltene flüssige Aethylen von der umgebenden Luft durch Gasschichten geschieden, welche bereits bei dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke einen recht schlechten Wärmeleiter abgeben, wofern ihnen nur die Möglichkeit der Strömung benommen wird, diese ihre isolirende Eigenschaft jedoch bei wenigen Millimetern Quecksilberdruck vielleicht in noch höherem Grade bethätigen. Ueberdies geht das verdampfende Aethylen in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung zwischen den Wänden der Glasröhren hindurch und arbeitet so einer jeden von aussen kommenden Erwärmung des Apparates entgegen. In den äusseren Cylinder kommen einige Stücke Chlorcalcium, welche den Zweck haben, die Luft auszutrocknen und ein Beschlagen der Glaswände mit undurchsichtigem Reif zu verhindern. Aus demselben Grunde wird auch die in den inneren Röhren enthaltene Luft mehrmals ausgepumpt und durch trockene Luft ersetzt.

Das flüssige Aethylen befindet sich in der nach Art eines Syphons eingerichteten Natterer'schen Flasche *l*; diese Einrichtung ist sehr bequem, weil man beim Gebrauche nicht nöthig hat, die Flasche mit der Oeffnung nach unten umzukehren, sondern dieselbe ganz einfach in ein mit einer Mischung von Eis und Kochsalz gefülltes Zinkgefäss stellt, und nach Bedarf durch Oeffnen des Hahnes das flüssige Aethylen in beliebiger Menge herausfliessen lässt.

Ehe das Aethylen in das die Glasröhre *a* enthaltende

Gefäss gelangt, geht es vorerst durch eine dünne Kupferspirale, die von einem mit doppelten Wänden versehenen Blechgefässe *m* umgeben ist, welches eine aus fester Kohlensäure und Aether bestehende Kältemischung enthält. Von den beiden hervorstehenden Enden der Kupferröhre steht das eine mit der das flüssige Aethylen enthaltenden Natterer'schen Flasche in Verbindung, das andere, welches unten geschlossen und mit kleinen seitlichen Oeffnungen versehen ist, reicht durch den Kautschukstöpsel *k* in das zur Aufnahme flüssigen Aethylens bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke bestimmte Glasröhrensystem hinein. Die Temperatur des in der Natterer'schen Flasche mit Eis und Kochsalz gekühlten Aethylens wird in der Spirale durch Einwirkung der Kältemischung in dem Grade erniedrigt, dass dasselbe nunmehr auch unter einfachem Atmosphärendruck zum grossen Theile flüssig bleibt. Wird aber noch ausserdem die obere Oeffnung des Kühlapparates mit einem Kautschukstöpsel geschlossen, und eine durch diesen hindurchgehende Glasröhre mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, welche den in dem Apparate herrschenden Druck auf wenige Centimeter herabsetzt, so sinkt die Temperatur der Kältemischung bis etwa -100° , und es gibt alsdann eine mit 230 g Aethylen geladene Natterer'sche Flasche ungefähr 150 ccm flüssiges Aethylen bei einfachem Atmosphärendruck: jedenfalls eine sehr lohnende Verbesserung, wenn man erwägt, dass sich bei derselben Einrichtung aus demselben Aethylenquantum ohne Anwendung des Vacuums kaum 80 ccm flüssigen Aethylens bei gewöhnlichem Atmosphärendruck erzielen lassen. Durch Anwendung der Luftpumpe ist es mir denn auch möglich geworden, den ganzen für ein Experiment, d. h. für eine mehrmalige Verflüssigung von 12—15 ccm O, N, CO, NO und dergleichen nöthigen Bedarf aus einer einzigen mit flüssigem Aethylen unter Druck gefüllten Natterer'schen Flasche zu bestreiten, während früherhin ohne Luftpumpe zwei Natterer'sche Flaschen mit 460 g Aethylen zur Ausführung eines solchen Versuches erforderlich waren. Nach Anfüllung des Apparates mit flüssigem Aethylen wird sowohl die Natterer'sche Flasche *l*, als auch der Kühlapparat *m* entfernt.

Das flüssige Aethylen verbleibt in dem Apparate unter Atmosphärendruck ganz ruhig und kann in diesem Zustande stundenlang aufbewahrt werden. Wird nunmehr die Glasröhre *n* mit einer grossen Luftpumpe (durch die Röhre *o*) in Verbindung gesetzt, und diese vermittelt eines Gasmotors in Thätigkeit gesetzt, so geräth das flüssige Aethylen alsbald in heftiges Kochen, welches mittelst des Hahnes *o* geregelt werden muss. Die Temperatur des Aethylens wird rasch herabgesetzt, sodass das Kochen nach einiger Zeit aufhört und sich die Verdampfung auf die Oberfläche der Flüssigkeit beschränkt. Ist die Aethylensäule niedrig, so sinkt das an der Oberfläche durch die Verdunstung abgekühlte schwerere Aethylen auf den Grund des Gefässes, und es gleicht sich die Temperatur der Flüssigkeit langsam und ruhig aus; bei etwas höherem Stande der Aethylenflüssigkeit geht diese Ausgleichung der Temperatur nur sehr unvollkommen und unregelmässig vor sich und hat ein höchst störendes Aufstossen des Aethylens zur Folge; die Temperatur desselben sinkt nicht genügend, da es sich durch Berührung der oberen Wände des Apparates fortwährend erwärmt, sich dabei zwecklos abnützt und in kurzer Zeit grösstentheils aus dem Apparate verschwindet. Durch ganz langsames Auspumpen ist es wohl des öfteren möglich, dem Herausschleudern des Aethylens vorzubeugen, falls es von Kohlensäure¹⁾ vollständig frei ist; ist dies aber nicht der Fall, und hat sich einmal die Kohlensäure in Form eines Bodensatzes ausgeschieden, so ist auch der vorsichtigste Gebrauch der Luftpumpe nicht im Stande, das Heraufschleudern des Aethylens hintanzuhalten. Mancher zeitraubende und kostspielige Versuch wurde mir durch das geschilderte Verhalten des Aethylens vereitelt.

Vergebens suchte ich dem Uebersteigen des Aethylens durch Einlegen von Marmorstücken, Platinschnitzeln, auch durch ein Kupferdrahtnetz abzuhelpen; erst durch Ueberleiten

1) Man erhält kohlenensäurehaltiges Aethylen, wenn die Natronlauge welche zum Waschen desselben dient, kohlenreiches Natron enthält, und man die Lauge nicht genug frühzeitig wechselt; die Natronlauge muss deshalb mit Lackmustinctur versetzt und stets gewechselt werden, sobald sie einen Stich ins Röthliche bekommt.

von trockener Luft durch die Aethylenflüssigkeit gelang es mir, den Uebelstand vollständig zu beheben. Zu diesem Zwecke wird nach Entfernung des Kühlapparates an die Stelle des Kupferröhrchens des letzteren in die Oeffnung des Kautschukstöpsels *k* eine Glasröhre geschoben, und zwar so, dass ihr haarförmig ausgezogenes Ende bis auf den Grund des flüssigen Aethylens reicht. Das äussere Ende der Röhre wird alsdann mittelst eines kurzen Kautschukschlauches mit einer U-förmigen, mit Glasperlen und Schwefelsäure gefüllten Glasröhre verbunden; auf diese Art kann durch das flüssige Aethylen ein langsamer Strom trockener Luft hindurchgeleitet werden, welcher durch einen Schraubenquetschhahn geregelt wird. Die wenn auch ganz schwache Luftströmung, welche das Aethylen in fortwährender Bewegung erhält und seine Temperaturdifferenzen rasch ausgleicht, trägt auch viel dazu bei, die Temperatur desselben rasch zu erniedrigen. Infolge der fortwährenden Bewegung des Aethylens wird auch ein grösserer Theil der Verflüssigungsröhre *a* abgekühlt, wodurch grössere Mengen von verflüssigten Gasen erhalten werden.

Die Luftpumpe, deren ich mich seit drei Jahren bei meinen Versuchen über die Verflüssigung der Gase bediene, ist eigens für diesen Zweck in der mechanischen Werkstätte des Hrn. Dr. H. Rohrbeck in Berlin angefertigt worden. Sie ist eine einstiefige, doppelt wirkende Luftpumpe, zum Evacuiren und Comprimiren, mit unbeweglichem Cylinder, welche bei jedem Kolbenzuge (hin und zurück) mehr wie 4 l Gas aufsaugt. Ist dieselbe beiderseits thätig, so bringt sie den Druck auf 10 mm Quecksilber, bei Anwendung des Babinet'schen Hahnes auf $\frac{1}{2}$ mm herab. Da bei meinen Versuchen eine sehr rasche Thätigkeit der Pumpe unumgänglich nöthig war, und der Babinet'sche Hahn daher nicht zur Verwendung kommen konnte, verband ich — während die vom Gasmotor getriebene grosse Luftpumpe beiderseits functionirte — ihre Röhre, durch welche die Gase hinausbefördert werden, mit einer zweiten kleineren Luftpumpe, welche durch Handbetrieb in Thätigkeit erhalten wurde. Auf diese Art gelang es mir bald, das Vacuum auf $\frac{1}{2}$ mm zu bringen,

wenn die Pumpe mit dem Aethylengefäße ausser Verbindung stand; stand aber das Aethylen selbst mit der Pumpe in Verbindung, so war es leicht möglich, ein Vacuum von weniger als 10 mm Hg zu erhalten, wobei die Temperatur des Aethylens unter -150° herabsank. Dies ist aber bereits eine Temperatur, bei welcher alle Gase, mit Ausnahme des Wasserstoffes, bei einem 40 Atmosphären nicht übersteigenden Drucke im statischen Zustande verflüssigt werden können, wie ich dies bereits früherhin in den *Comptes rendus*, 99. p. 133. 1884, zu erweisen Gelegenheit hatte.

Sobald das an der Luftpumpe angebrachte Manometer zeigt, dass der Druck der Aethyldämpfe unter 10 mm herabgesunken ist, werden die Hähne *f* und *h* geschlossen, und der Hahn *i* der Natterer'schen Flasche derart geöffnet, dass das Manometer *g* einen Druck von 40–60 Atmosphären anzeigt; denn obschon bei -150° selbst der Stickstoff bei 40 Atmosphären Druck verflüssigt werden kann, befördert ein Uebermaass des Druckes die Verflüssigung ungemein und hat auch auf das Quantum des verflüssigten Gases einen überaus bedeutenden Einfluss.

Zur Messung der Temperaturen der verflüssigten Gase bei hohem Drucke ist mein Apparat in der angegebenen Zusammenstellung vollkommen ausreichend, so lange diese Temperaturen nicht unterhalb -150° reichen; sollen aber durch Aufhebung des Druckes oder durch Anwendung des Vacuums länger dauernde niedrigere Temperaturen erhalten werden, so muss vorerst der erwärmende Einfluss des umgebenden Aethylens möglichst ausgeschlossen werden. Bereits in meinen ersten Arbeiten über die Verflüssigung des Wasserstoffes mittelst im Vacuum siedenden Sauerstoffes und atmosphärischer Luft habe ich diesen Zweck ganz einfach dadurch erreicht, dass ich in der Röhre *a* eine kürzere dünnwandige, oben offene, unten zugeschmolzene Glasröhre von geringerem Durchmesser derart unterbrachte, dass der Abstand ihrer Wände von den Wänden der Röhre *a* ungefähr 1 mm betrug. Das Einlegen des dünnwandigen Röhrchens in die Verflüssigungsröhre erschwert die Verflüssigung der Gase nur unbedeutend; anfangs sammelt sich die Flüssigkeit

nur zwischen den Wänden beider Röhren, später auch in der dünnwandigen Röhre, und man bemerkt jetzt zwei Menisken. Erreicht der obere Meniskus die Höhe des dünnwandigen Röhrchens, so fliesst die Flüssigkeit über den Rand über in das Röhrchen, der untere Meniskus geht jetzt schnell in die Höhe und gleicht sich schliesslich mit dem oberen aus. Diesen Gang der Verflüssigung kann man nur dann beobachten, wenn der Druck in der Verflüssigungsröhre den kritischen Druck des entsprechenden Gases nicht überschreitet, welcher nach meinen früheren Versuchen für den Sauerstoff 50,8 Atm., für den Stickstoff 35 Atm., für die atmosphärische Luft 39 Atm., für das Kohlenoxyd 35,5 Atm., für das Methan 54,9 Atm. und für das Stickoxyd über 71 Atm. beträgt. Bei bedeutend höherem Drucke geht die Verflüssigung der Gase fast unsichtbar von statten, und nur eine verwaschene, undeutliche, etwas dunklere Zone lässt die Höhe der Flüssigkeitssäule erkennen.

Wird das jetzt in beiden Röhren enthaltene verflüssigte Gas von dem auf ihm lastenden Drucke langsam befreit, so verdampft zuerst die zwischen den Wänden der beiden Glasröhren enthaltene, dem Einflusse des nunmehr relativ wärmeren Aethylens stärker ausgesetzte Flüssigkeit; an ihrer Stelle verbleibt eine Gasschicht, deren eminent isolirende Wirkung gross genug ist, um das Flüssigbleiben des in der inneren Röhre enthaltenen Gases unter atmosphärischem Drucke oder im Vacuum durch längere Zeit zu ermöglichen. Zum Zwecke der Entlastung des in *a* enthaltenen verflüssigten Gases schliesst man zuerst den Hahn der Natterer'schen Flasche *i*, öffnet dagegen langsam den nach aussen führenden Hahn *h*; soll dagegen das Vacuum in Anwendung kommen, so wird zuerst das Manometer *g* mittelst des Hahnes *p* abgesperrt, nachher der die Luftpumpe mit dem Aethylengefäss verbindende Hahn *o* geschlossen, dagegen *s* mittelst einer Blei- und Kautschukröhre mit dem Hahne *h* verbunden; zur Messung der niedrigen Druckhöhen, unter welchem sich dann das verflüssigte Gas befindet, dient, wie bereits oben bemerkt, das Manometer *f*, dessen Hahn erst jetzt geöffnet werden soll. Der Apparat lieferte in dieser

Zusammenstellung Druckhöhen unter 100 mm Quecksilber; Die Temperaturen der verflüssigten Gase sanken beim Sauerstoff auf -198° , bei der Luft auf -205° , beim Stickstoff auf -213° herab.¹⁾

Bei den ersten Versuchen, welche die Verflüssigung des Wasserstoffes zur Aufgabe hatten, wurde das Wasserstoffthermometer *d* entfernt und durch ein an einem Ende zu einem länglichen Gefässe ausgeblasenes Thermometerröhrchen ersetzt, dessen zweites Ende mittelst eines angelötheten langen und elastischen Haarröhrchens mit dem den Wasserstoff enthaltenden Cailletet'schen Apparate verbunden wurde, während das ausgeblasene längliche Gefäss in die in *a* verflüssigten Gase tauchte. Auf diese Weise war es möglich, den Wasserstoff einem Drucke von 190 Atm. und zugleich der Einwirkung einer Temperatur von -213° auszusetzen.²⁾ In meinen späteren Arbeiten verwendete ich, um noch niedrigere Temperaturen zu erhalten, in der Glasröhre *a* nicht eine einzelne, sondern zwei ineinander geschaltete, sehr dünnwandige Röhrchen, von denen das äussere 12,5, das innere 11 mm Durchmesser hatte. Ausserdem verband ich, um die Reibung der Gase an den Wänden zu vermindern, die Röhre *a* mittelst einer viel weiteren Kupferröhre mit der Luftpumpe. Ein kaum gehoffter Erfolg belohnte meine Bestrebungen; ich erhielt die verflüssigten Gase nunmehr bei atmosphärischem Drucke und im Vacuum in bedeutend grösserer Menge, wobei das Vacuum bis auf 4 mm Hg gebracht werden konnte. Erst bei dieser Einrichtung sank die Temperatur des flüssigen Sauerstoffes unter -211° , die der Luft auf -220° , Kohlenoxyd erstarrte bei -207° und 100 mm Druck, Grubengas bei $-185,8^\circ$ und 80 mm Druck, Stickoxyd bei -167° und 138 mm Druck, Stickstoff bei -214° und 60 mm Druck. Bei Erniedrigung des Druckes bis auf 4 mm zeigte das von dem festen Stickstoff umgebene Wasserstoffthermometer die äusserst niedrige Temperatur von -225° .³⁾

1) K. Olszewski, Compt. rend. 98. p. 913. 1884.

2) K. Olszewski, l. c. p. 913.

3) Ich ergreife die Gelegenheit, Hrn. Dr. K. Krzyzanowski, Assisten-

II. Bestimmung der Siedetemperatur der verflüssigten Gase.

Da ich die Dichte der verflüssigten Gase bei dem einfachen atmosphärischen Drucke bestimmte, war es angezeigt, vorerst ihre Siedetemperaturen kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke verflüssigte ich die zu untersuchenden Gase auf bereits oben angegebene Weise stets bis zur Erhaltung von mindestens 12—15 ccm flüssiger Substanz. Wurde dieselbe durch langsames Oeffnen des Hahnes *h* vollständig vom Drucke befreit, so verdampfte davon zwar bald ein bedeutender Theil unter gelindem Sieden; es verblieb jedoch vom Stickstoff und Kohlenoxyd ein Rest von ungefähr 3 ccm, vom Sauerstoff ein Rest von etwa über 4 ccm, vom Methan und Stickoxyd etwa 5 ccm flüssig. Das Methan, Stickoxyd und der Sauerstoff verhalten sich dabei unter dem atmosphärischen Drucke ganz ruhig und verdampfen langsam nur an seiner Oberfläche ohne sichtbares Kochen; dagegen sieden das Kohlenoxyd und namentlich der Stickstoff unter denselben Umständen zwar gelinde, aber unaufhörlich. Es dauert 5—15 Minuten, bis die verflüssigten Gase vollständig aus dem Apparate verdampfen, und man hat daher Zeit genug, ihre Siedetemperatur mit einem Wasserstoffthermometer, dessen Kugel in jene Flüssigkeiten taucht, zu messen. Zur genauen Bestimmung der Siedetemperatur des Methans, des Stickoxydes und des Sauerstoffes ist jedoch ein gelindes Schütteln des Apparates unerlässlich, weil sich diese Flüssigkeiten wegen des erwähnten ruhigen Verhaltens leicht überwärmen und dadurch etwas höhere Temperaturen liefern. Beim Stickstoff und Kohlenoxyd ist infolge des fortwährenden Siedens dieser Flüssigkeiten die Möglichkeit einer Ueberwärmung vollständig ausgeschlossen.

Die Siedetemperaturen der genannten Gase bei gewöhn-

ten an der hiesigen chemischen Lehrkanzel, welcher mir von Anbeginn meiner über die Verflüssigung der Gase angestellten Versuche, bei allen schwierigen und gefährlichen Experimenten stets bereitwilligst behilflich war, für seine wohlwollende Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

lichem atmosphärischen Drucke bestimmte ich bereits bei meinen früheren Arbeiten¹⁾ und fand:

für Methan . . .	—164°
„ Sauerstoff . . .	—181,4 ²⁾
„ Stickstoff . . .	—194,4
„ Kohlenoxyd . . .	—190 ²⁾
„ Stickoxyd . . .	—153,6

III. Vergleichung der Gasthermometer bei niedrigen Temperaturen.

Da ich mich bei der Bestimmung sehr niedriger Temperaturen stets eines Wasserstoffthermometers bediente, so erschien es mir in hohem Grade angezeigt, zu erforschen, inwiefern dabei ein solches richtige Temperaturen anzeigt. Ich glaubte, den Zweck durch Vergleichung mit verschiedenen Gasen gefüllter Thermometer erreichen zu können, wozu ein Stickoxyd-, ein Sauerstoff-, ein Stickstoff- und ein Wasserstoffthermometer verwendet wurden.

Es wurden drei Thermometer verfertigt, deren Dimensionen sich nur wenig unterschieden; sie betrugen nämlich:

beim Thermometer Nr. 1	$v = 0,0553$ cem,	$V_0 = 2,5633$ cem
„ „ „ 2	$v = 0,0607$ „	$V_0 = 2,334$ „
„ „ „ 3	$v = 0,0603$ „	$V_0 = 2,5202$ „

In der ersten Reihe von Versuchen wurde Thermometer Nr. 1 mit Wasserstoff, Nr. 2 mit Stickstoff, Nr. 3 mit Sauerstoff gefüllt. Alle drei Thermometer wurden mittelst eines Kautschukstöpsels anstatt der Verflüssigungsröhre a im flüssigen Aethylen befestigt, dessen Temperatur durch Evacuiren bis -151° erniedrigt oder auch durch Hinzugiessen von Aether bedeutend über seinen Siedepunkt erhöht werden konnte.

1) K. Olszewski, Compt. rend. 98. p. 913. 1884; 99. p. 133 u. 706. 1884; 100. p. 350 u. 940. 1885.

2) Hr. Wroblewski, welcher in seiner früheren Arbeit, Compt. rend. 98. p. 982. 1884, die auf thermoelectrischem Wege gemessene Siedetemperatur des Sauerstoffes zu -186 , resp. -184° , die des Kohlenoxydes zu -186 , resp. -193° angegeben hatte, sah sich späterhin (Wien. Ber. 91. p. 703 u. 708. 1885) veranlasst, auf die von mir angegebenen Temperaturen vollkommen zurückzugehen.

Die drei Thermometer zeigten folgende Temperaturen an:

Nr. 1 (Wasserstoff)	Nr. 2 (Stickstoff)	Nr. 3 (Sauerstoff)
— 32,5°	— 33,0°	— 33,3°
— 102,5	— 103,0	— 103,5
— 118,6	— 119,1	— 119,9
— 143,7	— 144,4	— 145,5
— 151,0	— 152,0	— 153,1

Bei der zweiten Reihe von Versuchen wurde das Thermometer Nr. 1 wie oben mit Wasserstoff und Nr. 2 mit Stickoxyd gefüllt. Ich erhielt folgende Resultate:

Nr. 1 (Wasserstoff)	Nr. 2 (Stickoxyd)
— 102,3°	— 102,8°
— 116,4	— 117,7
— 129,3	— 131,0
— 146,8	— 148,7

Man hat Gründe, anzunehmen, dass das Wasserstoffthermometer innerhalb oben angeführter Temperaturgrenzen noch ganz genaue Resultate liefert. Es waren ja die von mir mittelst eines Wasserstoffthermometers bestimmten Temperaturen von Hrn. Wroblewski vielfach bestätigt, welcher dieselben auf thermoelectrischem Wege gemessen hat. Ich erwähne nur die kritische Temperatur des Sauerstoffes ($-118,8^{\circ}$), die Siedetemperatur des Sauerstoffes ($-181,4^{\circ}$), die kritische Temperatur des Stickstoffes (-146°), die kritische Temperatur des Kohlenoxydes ($-139,5^{\circ}$) und die Siedetemperatur desselben (-190°). Hr. Wroblewski behauptet übrigens, dass das Wasserstoffthermometer bis -193° genaue Temperaturen angibt, dass aber unter dieser Grenze die Angaben desselben viel zu niedrig ausfallen.¹⁾

Aus obigen Tabellen ersehen wir aber, dass das Stickstoffthermometer in der Nähe der kritischen Temperatur dieses Gases eine um $0,7^{\circ}$ niedrigere Temperatur angibt, als das Wasserstoffthermometer, und dass das Sauerstoffthermometer bei der kritischen Temperatur des O eine Differenz

1) S. Wroblewski, Wien. Ber. 91. p. 708. 1885.

von $1,3^\circ$ zeigt; dass endlich das Stickoxydthermometer bei einer um 9° niedrigeren Temperatur als der kritischen Temperatur des Stickoxydes ($-93,5^\circ$) eine Differenz von nur $0,5^\circ$ anzeigt. Die Differenzen des Sauerstoff- und Stickoxydthermometers, sogar bei den um 30° niedrigeren Temperaturen als den kritischen dieser Gase, überschreiten nicht 2° .

Die niedrigste Temperatur, welche ich in meinen Versuchen mittelst des Wasserstoffthermometers gemessen habe, war -225° , oder die Temperatur des festen Stickstoffes unter einem Drucke von 4 mm Hg. Andere meiner Versuche¹⁾ haben gezeigt, dass der Wasserstoff, mittelst der flüssigen Luft bis -220° abgekühlt, sich noch gar nicht durch einen hohen Druck verflüssigen lässt, woraus folgt, dass seine kritische Temperatur unterhalb -220° liegt.

Da ich nun gezeigt habe, dass die Gasthermometer bei den kritischen Temperaturen entsprechender Gase zwar von den wirklichen stets niedrigere Temperaturen anzeigen, dass aber die Differenzen 1° nicht oder nur unbedeutend überschreiten, so kann man mit Grund behaupten, dass die von mir mittelst des Wasserstoffthermometers gemessenen Temperaturen, welche alle von der kritischen Temperatur des Wasserstoffes höher liegen, kaum um 1° niedriger sein können, als die wirklichen. Es ist mithin die Behauptung, dass die von mir gemessene Erstarrungstemperatur des Kohlenoxydes (-207°) um 8° , die des Stickstoffes (-214°) sogar um 11° (wegen der Abweichung des H von dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze) niedriger sein sollte, nicht begründet, und man hat vielmehr Grund, zu behaupten, dass das Thermoelement nicht ohne Grenzen für Temperaturmessungen benutzt werden kann. Die günstigen Resultate, welche Gasthermometer bei der Messung niedriger Temperaturen liefern, sind dem Umstande zu verdanken, dass obwohl die Erniedrigung der Temperatur die Gase dem Verflüssigungspunkte nähert, die dabei stattfindende Druckverminderung dagegen umgekehrt dieselben wieder von dem Verflüssigungspunkte entfernt.

1) K. Olszewski, Compt. rend. **101**. p. 238. 1885.

IV. Bestimmung der Dichte der verflüssigten Gase.

Zum Zwecke der Bestimmung der Dichte der verflüssigten Gase versah ich das innere 11 mm Durchmesser haltende Röhrchen meines Apparates mit einer Millimetertheilung und calibrierte dasselbe möglichst genau mittelst Quecksilber. Nach Entfernung des Thermometers d wird die entstandene Oeffnung mit einem Glasstabe mit Zuhülfenahme von Siegelack geschlossen. Hierauf werden in bereits angegebener Weise 12—15 ccm des Gases verflüssigt und die Flüssigkeit durch allmähliches Oeffnen des Hahnes h von jedem Drucke entlastet. Sobald sich die zwischen den Wänden der eingeschalteten dünnwandigen Glasröhren befindliche Flüssigkeit gänzlich verflüchtigt, wird die Höhe der in der innersten calibrierten Röhre zurückgebliebenen, unter atmosphärischem Drucke befindlichen Flüssigkeitssäule auf der Millimetertheilung abgelesen. Das Ablesen der Höhe der Flüssigkeitssäule bietet beim Methan und Sauerstoff keine Schwierigkeit, weil sich diese Flüssigkeiten, wie ich es schon erwähnte, ganz ruhig dabei verhalten; das Ablesen des Flüssigkeitsquantums beim Stickstoff konnte infolge des fortwährenden Siedens etwas weniger genau ausfallen.

Im Augenblicke der Ablesung wird der Hahn h mittelst einer Kautschukröhre mit dem Aspirator r verbunden. Hat sich dann das Wasser in der Röhre u durch den Einfluss des einströmenden Gases gehoben, so wird dasselbe durch den nun zu öffnenden Hahn w , der einströmenden Menge des Gases entsprechend, in einen untergestellten, nach Bedarf zu wechselnden Literkolben abgelassen. Ist das verflüssigte Gas aus a bereits vollständig abgedunstet, so lässt man aus dem Aspirator soviel Wasser abfließen, dass sich das Niveau in der Röhre u und in der Flasche ausgleicht. Hiernach wird der Hahn h geschlossen und nach einiger Zeit, wenn sich der Wasserstand in dem Röhrchen u gar nicht mehr ändert, die Temperatur des in dem Aspirator enthaltenen Wassers — welche mit der Umgebungstemperatur möglichst übereinstimmen soll — sowie der Barometerstand abgelesen. Das Volumen des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers entspricht der aus dem gemessenen Flüssigkeitsquantum er-

haltenen Gasmenge. Dieses Volumen wird nun mit Berücksichtigung der Wasserdampftension auf 0° und 760 mm Druck reducirt und ausserdem zwei kleine Fehlerquellen berücksichtigt und ausgeglichen, nämlich bezüglich jenes Gasvolumens, welches an der Stelle des früher verflüssigten Gases in der Röhre *a* zurückblieb, ferner bezüglich jener geringen Wassermenge, welche bei der Herabminderung der Wasserstandshöhe im Aspirator aus dem Röhrchen *u* herausfliesst, und welche in dem Röhrchen nicht durch das untersuchte Gas, sondern durch die Luft von aussen ersetzt wird.

Ich erhielt folgende Resultate:

Methan.¹⁾

Volumen des flüssigen Methans	Druck, unter welchem d. Flüssigkeitsvolumen gemessen wurde	Volumen des gasigen Methans auf 0° u. 760 mm Druck reducirt	Absolutes Gewicht des Methans	Dichte des flüssigen Methans bei -164°
4,56 cem	735,5 mm	2640,7 cem	1,8931 g	0,415
3,54 "	736,6 "	2053,5 "	1,4720 "	0,416
4,42 "	737,7 "	2549,4 "	1,8276 "	0,414

Sauerstoff.²⁾

Volumen des flüssigen Sauerstoffs	Druck, unter welchem d. flüssige Sauerstoff gemessen wurde	Volumen d. gasförmigen Sauerstoffs auf 0° u. 760 mm reducirt	Absolutes Gewicht des Sauerstoffs	Dichte des flüssigen Sauerstoffs bei $-181,4^\circ$
3,08 cem	747,0 mm	2443,7 cem	3,5038 g	1,137
2,65 "	747,0 "	2098,3 "	3,0086 "	1,135
3,15 "	743,5 "	2462,6 "	3,5309 "	1,121
2,40 "	743,5 "	1890,5 "	2,7106 "	1,129
3,24 "	736,0 "	2463,0 "	3,5315 "	1,113
3,08 "	736,0 "	2383,5 "	3,4175 "	1,110

1) Das zu den Versuchen verwendete Methan erhielt ich durch Erwärmung von essigsauerm Natrium mit Natron und Kalkhydrat. Das erhaltene Gas gelangte in den Gasometer durch ein mit Eis gekühltes System von U-förmigen Röhren, welche mit Wasser benetzte Glasperlen enthielten. Hierauf wurde das Gas mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet und in eine Natterer'sche Flasche gepumpt, in der sich Stücke geschmolzenen Kalihydrats befanden.

2) Der Sauerstoff wurde aus chloresauerm Kalium und Braunstein erhalten.

Stickstoff.¹⁾

Volumen des flüssigen Stickstoffs	Druck, unter welchem d. flüssige Stickstoff gemessen wurde	Volumen d. gasförmigen Stickstoff bei 0° u. 760 mm Druck	Absolutes Gewicht des Stickstoffs	Dichte des flüssigen Stickstoffs bei -194,4°
1,35 cem	748,0 mm	954,2 cem	1,197 g	0,886
1,66 "	739,7 "	1198,1 "	1,503 "	0,905
1,58 "	739,7 "	1122,8 "	1,4085 "	0,891
1,74 "	740,9 "	1190,9 "	1,494 "	0,859

Es ist somit die aus obigen drei Versuchen erhaltene Dichte des Methans im Mittel gleich 0,415, die aus sechs Versuchen gefolgerte Dichte des Sauerstoffs gleich 1,124, die aus vier Versuchen abgeleitete Dichte des Stickstoffs gleich 0,885.

Bei dem fünften mit Stickstoff angestellten Versuche zersprang die Verflüssigungsröhre *a*, welche mir seit mehr als zwei Jahren bei meinen Arbeiten gedient hatte, und zertrümmerte den ganzen Apparat. Die ferneren, die Bestimmung der Dichte des Kohlenoxyds und des Stickoxyds betreffenden Versuche mussten daher zeitweilig aufgegeben werden, bis die Fertigung eines neuen Apparates mir die Wiederaufnahme der einschlägigen Versuche gestattet.

1) Den Stickstoff erhielt ich durch Hindurchleiten der atmosphärischen Luft durch eine rothglühende, mit Kupferdrahtnetz gefüllte eiserne Röhre.

In die Natterer'sche Flasche, in welche die Gase eingepumpt waren, wurden behufs vollkommener Trocknung und Entziehung der Kohlensäure stets Stücke von geschmolzenem Kalihydrat gegeben.

IV. *Die Geschwindigkeit der Dissociation und die Messung der begleitenden Dampfspannung; von W. Müller-Erbach.*

Um die Geschwindigkeit der Dissociation zu beobachten, brachte Hr. H. Lescoeur¹⁾ sogenanntes saures Natriumacetat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) neben einer grösseren Menge von Natronkalk bei 100° unter eine Glocke und bestimmte dann von Stunde zu Stunde den Verlust des Salzes an Essigsäure. Er bemerkte dabei, ähnlich wie bei anderen Zersetzungen, Unregelmässigkeiten, an dem flüssigen Salze eine langsamere, an dem festen wiederholt nach dem weiteren Vorschreiten der Dissociation eine schnellere Zerlegung, ganz in derselben Weise, wie ich für verschiedene Salze die allmähliche Zunahme der Dissociation beschrieben habe.²⁾ Am Schlusse der bezüglichen Mittheilung an die Academie wird dann behauptet, dass meine in diesen Annalen³⁾ beschriebene Methode zwar geeignet sei, Verschiedenheiten in der Constitution der Verbindungen zu erkennen, aber nicht die Spannung zu messen.

Dem gegenüber weise ich zunächst darauf hin, dass die Dampfspannung wässriger Lösungen nach meiner Bestimmungsart aus der Geschwindigkeit der Verdampfung mit den Resultaten der in diesem Falle zuverlässigen Barometermessungen vollständig übereinstimmend gefunden wird. Das habe ich zuerst an der verdünnten Schwefelsäure nach Regnault's Messungen erprobt, und es geht auch aus einem mit meinen früheren Angaben völlig gleichen Werthe für die Dampfspannung einer gesättigten Kochsalzlösung ($0,74$ bei $13,9^\circ$) hervor, welchen die Herren Warburg und Ihmori⁴⁾ nachträglich nach der barometrischen Methode beobachtet haben. Da die Dissociationsspannungen fester Körper allgemein als beständig angesehen werden müssen, so habe ich

1) Lescoeur, Compt. rend. 103. p. 931. 1886.

2) Müller-Erbach, Berl. Ber. 20. p. 377. 1885.

3) Müller-Erbach, Wied. Ann. 23. p. 607. 1894.

4) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 504. 1886.

meine Messungen auf feste wasserhaltige Salze ausgedehnt. Aber ich fange mit der Bestimmung der Spannung erst dann an¹⁾, wenn die aus den Versuchsröhren in gleicher Zeit abziehenden Wassermengen constant geworden sind. Ist darin ein gewisses Maximum erreicht, was bei den meisten Salzen bald der Fall ist, so bleibt der Wasserverlust bei unveränderter Temperatur ganz unveränderlich. Die von Hrn. Lescœur in seiner Abhandlung hervorgehobenen Veränderungen sind für meine Messungen ohne alle Bedeutung, weil ich nicht wie in dem dort beschriebenen Versuche den durch die Dissociation frei werdenden Wasserdampf möglichst schnell entferne, sondern weil er sehr langsam aus der verhältnissmässig langen Versuchsröhre entweicht. Da nun ein Ueberschuss an Salz verwandt wird, so bleibt dasselbe stets mit einer Atmosphäre von der höchsten Spannung des gebundenen Wassers umgeben, wie besonders daraus hervorgeht, dass sich die gefundene relative Spannung in weiten Grenzen unabhängig erwies: 1. vom Gewicht der angewandten Substanz und 2. von den Dimensionen der Versuchsröhren. In derselben Röhre wurde in verschiedenen Versuchen mit der einfachen bis zur zehnfachen Gewichtsmenge des Salzes kein Unterschied in der Spannung wahrgenommen, und es ist in den meisten Fällen selbst nicht einmal nöthig, was ich ursprünglich empfahl, die Versuchsröhre zur Aufnahme einer grösseren Menge der Salze am geschlossenen Ende kugelig aufzublasen. Nur die letzten Wasserreste der einzelnen Verbindungsstufen können nicht zur Bestimmung benutzt werden. Die Versuchsröhren wechselten bei den verschiedenen Versuchen derartig, dass sie von der einfachen bis zur dreifachen Menge Wasser in 24 Stunden verdunsten liessen. Hätten die Versuche unter dem von Hrn. Lescœur vermutheten Einflusse gelitten und das Salz nicht genug Wasser abgegeben, so mussten bei kürzeren oder weiteren Versuchsröhren wegen der stärkeren Verdunstung des unverbundenen Wassers die beobachteten Werthe für die relative

1) W. Müller-Erbach, Wied. Ann. 23. p. 617. 1884.

Spannung bedeutend abnehmen. Das war jedoch nicht der Fall, alle Abweichungen gingen über die gewöhnliche Fehlergrenze nicht hinaus.

Während des Schmelzens wird nach allen bisherigen Beobachtungen die Spannung nicht verändert, und entsprechend zeigen meine Messungen beim Schmelzen z. B. des phosphorsauren Natrons keine Abweichung. Wo Veränderungen in der Spannung vorkommen, da werden sie durch Unregelmässigkeiten in der Verdampfung und der Gewichtsabnahme deutlich angezeigt, was jedoch unter allen von mir untersuchten Salzen nach dem Eintreten einer constanten Verdunstung nur bei einer Art von Borax vorgekommen ist. Die barometrische Messung der Dissociationsspannung erweist sich bekanntlich bei Salzen von der Art des Kupfervitriols oder des Gypses sehr unzuverlässig und schwierig, indem sie, besonders nach dem Erhitzen, wegen der nicht absorbirten Dämpfe viel zu hohe Werthe ergibt. Selbst bei dem in dieser Beziehung als besonders empfindlich bezeichneten Chlorcalcium-Ammoniak fand Hr. Weinhold¹⁾, dass es bei ganz langsamer Temperaturveränderung nach vorhergehender Erwärmung z. B. bei $21,5^{\circ}$ einen Druck von 599 mm, während des Steigens der Temperatur aber bei $21,4^{\circ}$ den viel kleineren Druck von 380 mm zeigte. Da ich nun bei meinen Versuchen allgemein und oft wochenlang sehr constante Resultate erhielt, so halte ich die von mir angewandte Methode zu Spannungsmessungen bei der Dissociation fester Körper bis zu ungefähr 60° für am meisten und in manchen Fällen für allein zuverlässig. Wenn die Salze überschüssigen Wasserdampf leichter wieder aufnehmen können, wie anscheinend das kohlen saure und phosphorsaure Natron, so ergeben beide Methoden annähernd gleiche Resultate. Kohlen saures Natron besitzt nach Mitscherlich's barometrischer Bestimmung bei $+9^{\circ}$ die relative Spannung 0,625, nach meiner Messung 0,67 bei $+17^{\circ}$, phosphorsaures Natron bei 16° nach Debray 0,72, nach meinen Versuchen 0,67.²⁾

1) Weinhold, Pogg. Ann. 149. p. 217. 1873.

2) Die von mir gefundenen Zahlen sind von Hrn. Lescœur nicht genau angegeben.

Der gewöhnliche Fehler der barometrischen Bestimmungen liegt in zu hohen Werthen, die in einem bald mehr, bald weniger festen Verhältnisse zu den wirklichen Spannungen stehen. Entwässertes Kupfervitriol nahm in einer mit feucht gehaltener Luft in Verbindung stehenden Glasröhre bei 16° das zweite bis fünfte Wassermolecül so langsam auf, dass die Spannung des in der umgebenden Atmosphäre vorhandenen Wasserdampfes 15 Tage lang über 8 mm betrug, während sie für das Salz mit fünf Molecülen Wasser bei seiner Zerlegung nicht 2 mm ausmacht. Eine grosse Menge an überschüssigem Dampf stand demnach lange Zeit mit dem Salze in Berührung, ohne gebunden zu werden. Wird die Spannung nach der Geschwindigkeit der Dissociation gemessen, so können die Werthe leichter zu klein, als zu gross ausfallen, und es sind deshalb bei abweichenden Resultaten die grösseren zu bevorzugen, falls nicht überschüssiges Wasser in dem Salze gefunden wurde.

Hr. Lescœur wird durch die verschiedene Geschwindigkeit in dem Säureverluste des Acetats auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz der beiden Verbindungen ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) und ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) hingeführt. Hätte er seine Versuche ganz in der von mir vorgeschlagenen Weise angestellt, so würde er die Grenzen der ungleichen Dissociationsspannung noch mit viel grösserer Bestimmtheit erkannt haben.

V. Beobachtungen an Orgelpfeifen; von Wilhelm Brockmann.

(Auszug des Herrn Verfassers aus seiner Dissertation.)

Experimentelle Untersuchungen.

Beschreibung der Apparate.

Bei den bisherigen Untersuchungen über das Verhalten des Anblasestromes beim Tönen offener Pfeifen hat man sich damit begnügt, das zungenartige Ein- und Ausschlagen desselben dadurch nachzuweisen, dass man die Pfeife mit Luft

anblies, welche mit Rauch vermischt war, und dann den Weg des Rauches beobachtete. Der letzte, welcher derartige Versuche in grösserem Umfange anstellte, war Sonreck.¹⁾ Derselbe schloss daraus, dass der Anblasestrom beim Ansprechen der Pfeife sich theils ausserhalb, theils innerhalb des oberen Labiums fortbewegt, dass diese Bewegung nicht gleichzeitig vor sich ginge, sondern abwechselnd, sodass der Luftstrom bald nach aussen, bald nach innen abgelenkt würde. Bekanntlich wurde dieses Verhalten schon lange vor diesen Versuchen von den meisten Physikern angenommen, als strengen experimentellen Nachweis kann man diese Versuche aber nicht gelten lassen. Ich habe versucht, durch Beobachtungen nach der Methode der intermittirenden Beleuchtung dies Verhalten deutlich sichtbar zu machen.

Der erste, welcher das stroboskopische Princip zu exacter, subjectiver Beobachtung benutzte, war Magnus²⁾, welcher in seiner interessanten Untersuchung über den Ausflusstahl eine vor dem Auge rotirende Scheibe mit enger, radialer Spalte benutzte. In der experimentellen Akustik wurde das Princip zuerst von Töpler³⁾ benutzt.

Bei den Versuchen mit stroboskopischen Scheiben zeigt es sich von Nutzen, die Scheiben aus möglichst leichtem, aber undurchsichtigem Material herzustellen. Ich verfertigte mir dieselben aus dünner Pappe, welche mit schwarzem Papier überzogen war. Die Scheibe hatte einen Durchmesser von 30 cm. Im Abstand von 4 cm vom Rande derselben waren 24 Löcher in gleicher Entfernung voneinander angebracht. Die Länge der radial gerichteten Löcher war 10 mm, ihre Breite fast 2 mm. Die Scheibe wurde central auf eine horizontal liegende Axe geschoben, welche letztere mit geringer Reibung in zwei vertical stehenden Lagern ruhte. Die Rotation der Scheibe wurde durch einen kleinen Wassermotor aus der Fabrik von Moeller und Blum be-

1) Sonreck, Pogg. Ann. 158. p. 129. 1876.

2) Magnus, Pogg. Ann. 106. p. 18. 1859.

3) Töpler, Pogg. Ann. 128. p. 108. 1866.

wirkt. Durch diesen Motor liess sich die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe beliebig bis zu 20 Umdrehungen in der Secunde steigern. Um kleine Unregelmässigkeiten, welche sich beim Gang des Motors zeigten, möglichst abzuschwächen, war nicht eine directe Uebertragung gewählt worden, sondern ein kleines Schwungrad zwischen Scheibe und Motor eingeschaltet. Die Uebertragung war aus Darmsaiten hergestellt. Mit dieser Einrichtung liess sich eine genügend constante Rotation erreichen. Die für die Beobachtung passende Umdrehungszahl erhält man am leichtesten, wenn man gegen die rotirende Scheibe wie bei einer Sirene bläst. Ist der entstehende Ton gleich dem Ton der zu untersuchenden Pfeife, so ist der erwünschte Zustand erreicht. Als zu untersuchende Pfeifen benutzte ich offene Orgelpfeifen, deren Töne ungefähr dem *c*, gleich waren. Sie bestanden theils aus Zink-, theils aus Glas- und Messingröhren, welche auf ein Mundstück von Holz gesetzt werden konnten. Bei der Zinkpfeife war das Mundstück und Rohr aus demselben Material. Alle diese Pfeifen hatten einen Durchmesser von ungefähr 4,5 cm; ihre Länge betrug 54,5 cm. Sie wurden durch einen kleinen Blasebalg angeblasen, welcher wie das Windwerk bei der Orgel eingerichtet und vom Orgelbauer Ferd. Lange zu Berlin verfertigt war.

Versuche über das Verhalten des Anblasestroms.

Um das abwechselnde Ein- und Ausbiegen des Anblasestroms am oberen Labium sichtbar zu machen, stellt man die Pfeife so, dass die Anblaseöffnung durch die Lochreihe der stroboskopischen Scheibe gut zu sehen ist. Lässt man nun die Pfeife ansprechen und nähert dem unteren Labium eine kleine Gasflamme (als Brenner benutzte ich eine in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre, der Durchmesser der Spitze war ungefähr 0,2 mm), nachdem man vorher der Scheibe die richtige Drehungsgeschwindigkeit gegeben hat, so erblickt man Folgendes.

Gehen in der Secunde am Auge nicht genau soviel Löcher der Scheibe vorüber, wie der Ton der Pfeife Schwingungen macht, und wird die Flamme so gehalten, dass ihre

Spitze, wenn die Pfeife nicht angeblasen wird, das obere Labium berührt, so sehen wir durch die Scheibe, wie die Flamme, langsam ihre Phase verändernd, bald in die Anblaseöffnung hineingezogen, bald klein zusammengedrückt wird. Untersuchen wir aber verschiedene Pfeifen, so werden wir finden, dass nicht immer dieses Hineinziehen deutlich zu sehen ist, dass vielmehr bei einigen derselben die Flamme zwar nach der Pfeifenöffnung hingezogen und dann wieder zusammengedrückt wird, dass jedoch ein wirkliches Hineinziehen nicht stattfindet. Es zeigt dies, dass bei den zuerst untersuchten Pfeifen der Anblasestrom bald ganz in die Röhre schlägt, bald wieder aussen vorbeistreicht, während er bei den später untersuchten nie gänzlich in das Innere hineinschlägt, sondern nur in regelmässigen Perioden ein Theil des Luftblattes in die Pfeife dringt, während der Hauptstrom sich draussen fortbewegt. Blasen wir nun die Pfeife mit Rauch an, so sehen wir, dass im ersten Falle der in die Pfeife gelangte Rauch dieselbe aus der oberen Oeffnung wieder verlässt, also ein Luftstrom das Rohr von unten nach oben durchzieht, während im letzten Falle der Rauch wieder durch die Anblaseöffnung in wirbelnder Bewegung herausgeschleudert wird, und in die obere Oeffnung beständig Luft einströmt, sodass ein Luftstrom das Rohr von oben nach unten durchzieht. Sonreck hat nach seiner erwähnten Abhandlung diesen verschiedenen Verlauf des Anblasestroms dadurch an einer und derselben Pfeife hervorgebracht, dass er ein verstellbares Mundstück anwandte. War der Anblasestrom mehr nach dem Inneren der Pfeife gerichtet, so verliess der Rauch die obere Oeffnung; war er mehr nach aussen gerichtet, so strömte durch die obere Oeffnung Luft ein, und der Rauch gelangte durch die untere Oeffnung wieder ins Freie. Doch kann man diese Versuche auch ohne eine solche mit verstellbaren Lippen versehene Pfeife leicht anstellen.

Man findet nämlich, dass bei den meisten Pfeifen der Anblasestrom nach der oberen Oeffnung aufsteigt, dass also die Flamme ganz hineingezogen wird. Nimmt man nun ein kleines Holz- oder Metallstückchen, welches dieselbe Grösse

hat wie die Anblaseöffnung, legt dasselbe fest gegen das untere Labium und verschiebt es langsam von unten gegen das obere Labium, sodass also die Anblaseöffnung mehr und mehr verdeckt wird, so lassen sich alle erwähnten Erscheinungen herstellen. Vor dem Versuche wurde die Pfeife mit Tabaksrauch angefüllt. War die Anblaseöffnung frei, so verliess der Rauch lebhaft die obere Oeffnung; schob ich das Metallstückchen mehr nach oben, so wurde die aufwärtsgehende Bewegung beständig langsamer. Darauf trat ein Punkt ein, wo die Rauchsäule scheinbar ganz ruhig in der oberen Hälfte der Pfeife stand, um sich dann bei weiterem Verschieben des Stückchens nach der unteren Oeffnung zu bewegen.

Beim ersten Anblick ist man versucht anzunehmen, dass durch das Davorhalten des Metallstückchens der Strom um so mehr nach innen gelenkt, also nur ein heftigeres Ausströmen durch die obere Pfeifenöffnung stattfinden würde. Eine nähere Ueberlegung erweist diese Ansicht als eine irrige. Blasen wir nämlich einen Luftstrom durch die freie Luft, so strömt von den Seiten her Luft gegen diesen Strom, die umgebende Luft wird mit fortgerissen. Beim Anblasen der Pfeife findet dasselbe statt. Der Anblasestrom reisst von allen Seiten Luft mit sich fort und würde daher eine Verdünnung der umgebenden Luft bewirken, falls dieselbe nicht frei nachströmen könnte. Ist die Pfeifenöffnung beim Anblasen auf der äusseren Seite frei, so wird daher sowohl vom Inneren als auch von aussen beständig Luft in den Anblasestrom hineingerissen werden. Bringen wir nun auf der äusseren Seite irgend ein Hinderniss vor die Anblaseöffnung, so wird die Luft hier nicht frei nachströmen können, es wird eine Verdünnung der Luft zwischen dem Hinderniss (z. B. eine Metallplatte) und dem Anblasestrom eintreten. Da aber aus dem Inneren der Pfeife die Luft frei nachströmen kann, so wird ein Druck vorhanden sein, der den Strom mehr nach aussen zu drängen sucht. Dass dies in der That der wirkliche Vorgang ist, ist dadurch leicht nachzuweisen, dass man ein kleines Weingeistmanometer mit dem einen Schenkel zwischen die Metallplatte und den An-

blasestrom bringt. Der Weingeist steigt sofort in diesem Schenkel, zeigt also eine Druckverminderung der Luft an. Nachdem es mir auf diese Weise gelungen war, den Verlauf des Anblasestroms beliebig zu ändern, befestigte ich eine Holzplatte so vor der Anblaseöffnung, dass im oberen Theil der Pfeife beim Ansprechen derselben keine sichtbare Bewegung der Rauchtheilchen eintrat. In diesem Zustande eignen sich die Pfeifen am besten zu den nun zu beschreibenden Versuchen.

Versuche über das Fortschreiten des Geschwindigkeits- und Verdichtungsmaximums innerhalb der Pfeife.

Zu diesen Versuchen benutzte ich eine Glaspfeife mit hölzernem Mundstück. Dieselbe war cylindrisch geformt und besass einen Durchmesser von 5 cm, eine Länge von 55 cm. Der Anblasestrom war nach der angegebenen Art so regulirt, dass die Luftsäule in der oberen Hälfte der Pfeife beim Anblasen ruhig stehen blieb. Die Untersuchungen wurden mittelst einer kleinen Gasflamme ausgeführt, welche in das Innere des Glasrohres gebracht wurde. Der Brenner für die Gasflamme bestand aus einem 60 cm langen Glasrohr, welches 4—5 mm Durchmesser hatte und unten in eine zur Längsaxe rechtwinklige Spitze ausgezogen war, deren Durchmesser 0,2 mm betrug. Im Laufe der Untersuchung stellte es sich heraus, dass der gewöhnliche Gasdruck (4—6 cm H_2O) nicht passend für die Beobachtung war. Ich regulirte denselben daher auf folgende Weise. Von der Gasleitung aus führte ein Schlauch zu einem Gaszufflussregulator, mit dem man sehr kleine Aenderungen der zufließenden Gasmenge herstellen konnte. Von hier aus war das Gas in einen grösseren Glasbehälter geleitet, an welchem ein Manometer angebracht war, um den Gasdruck ermitteln zu können. Von diesem Gefäss wurde das Gas dann zu dem erwähnten Glasrohr geführt. Dasselbe wurde vertical über der Pfeife aufgestellt. Zündet man das Gas an, so erhält man eine horizontal brennende Flamme, deren Länge nahezu 1 cm beträgt. Senken wir nun die Flamme in die Pfeife, so werden beim Ansprechen zwei Kräfte auf die Flamme wirken, welche der-

selben zwei senkrecht zu einander stehende Bewegungen zu ertheilen suchen. Die Geschwindigkeiten der Lufttheilchen werden die Flamme von der horizontalen Lage entweder nach oben oder nach unten abzulenken streben, während der wechselnde Druck die Flamme zu verlängern und zu verkürzen sucht. Es fragt sich noch, ob beide Kräfte momentan auf die Flamme wirken oder nicht. Jedenfalls ist leicht einzusehen, dass die Geschwindigkeit der Lufttheilchen sofort auf die Flamme übertragen wird; dieselbe wird daher die augenblicklich wirkende Geschwindigkeit anzeigen, und zwar wird ein Maximum in dem Moment vorhanden sein, wenn die Flamme die horizontale Lage passirt. Würde der Druck in gleicher Weise wirken, so würde ein Maximum desselben in dem Augenblicke stattfinden, wo die Flamme am kleinsten erscheint. Es ist aber unwahrscheinlich, dass der Druck momentan seine Wirkung äussern wird, vielmehr lässt sich annehmen, dass die Phase der Flamme den einen Augenblick früher wirkenden Druck angibt. Wir werden sehen, dass in der That eine Verzögerung der Druckwirkung eintritt. Indem wir hiervon vorläufig absehen, werden wir nach v. Helmholtz' „Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden“¹⁾ folgende Erscheinungen zu erwarten haben.

Fällt das Maximum des Druckes und das Maximum der nach der oberen Oeffnung gerichteten Geschwindigkeit nahezu zusammen, so werden die beiden Componenten der Bewegung in der Weise wirken, dass die resultirende Bewegung in einer Ellipse vor sich geht, und zwar wird diese Ellipse in Richtung der Bewegung eines Uhrzeigers durchlaufen werden, falls der Brenner sich auf der linken Seite vor dem Beobachter befindet. Fallen die Bewegungen aber genau um die Zeitdauer einer Viertelundulation auseinander, so werden wir eine gerade Linie erhalten müssen. Beträgt aber die Differenz des Eintrittes des nach der oberen Oeffnung gerichteten Geschwindigkeitsmaximums und des Verdichtungsmaximums eine halbe Undulationszeitdauer, fällt also grösste Verdichtung mit der grössten nach dem Inneren gerichteten

1) v. Helmholtz, Journ. f. reine u. angew. Math. 112. p. 1. oder Wiss. Abh. 1. p. 303.

Geschwindigkeit nahehin zusammen, so werden wir eine Ellipse bekommen, die in einer der Bewegung des Uhrzeigers entgegengesetzten Richtung durchlaufen wird.

Nach der v. Helmholtz'schen Theorie müssen wir diese verschiedenen Bilder an folgenden Stellen erhalten. Denken wir uns die ebenen Wellen bis zur oberen Pfeifenöffnung fortgesetzt, so müssen die Maxima hier die Differenz einer Viertelundulation haben; es muss sich daher eine Linie bilden. Innerhalb der Pfeife muss diese Differenz mehr und mehr verschwinden, es muss sich eine Ellipse bilden, welche in Richtung der Bewegung eines Uhrzeigers durchlaufen wird. Dabei muss die Druckkomponente beständig wachsen, die der Geschwindigkeit abnehmen. Unterhalb der Knotenfläche werden wir dieselben Erscheinungen, aber in umgekehrter Reihenfolge zu erhalten haben.

Sehen wir nun, was für Flammenbilder wir bei unserem Experiment erhalten. Befindet sich die Flamme in der Ebene der oberen Pfeifenöffnung, so bildet sich in der Spitze der Flamme eine Ellipse. Am besten erhielt ich dieselbe, wenn der Gasdruck 2,5 cm H_2O betrug. Die Axen der schrägliegenden Ellipse hatten eine Länge von ungefähr 3, resp. 2 mm. Senken wir die Flamme tiefer in die Pfeife, so nimmt die kleine Axe der Ellipse mehr und mehr ab und beträgt im Abstand von 4 cm von der oberen Pfeifenöffnung noch 1 mm, während die grosse Axe ihre Länge beibehalten hat. Im Abstand von 5 cm haben wir noch eine schwach gekrümmte Linie. Bei 6 cm ist dieselbe zu einer Geraden geworden, und wird bei 7 cm wiederum eine schwach gekrümmte Linie, welche im Abstand von 9 cm von der oberen Kante in eine Ellipse übergeht. Hierbei ist zu beachten, dass diese verschiedenen Uebergänge nicht dadurch herbeigeführt werden, dass etwa die eine Componente anfangs abnimmt und dann wieder wächst, sondern dass nur die zeitliche Aufeinanderfolge der beiden Kräfte variirt.

Man sieht dies deutlich, indem man zwei Flammen bei gewöhnlichem Gasdrucke benutzt, von denen die eine horizontal, die andere vertical brennt. Die letztere zeigt dann hauptsächlich nur den Druckwechsel, die erstere nur den

Geschwindigkeitswechsel. Bringen wir diese Flamme z. B. an die Stelle, wo die Linie entstand, so sehen wir beide lebhaft bewegt. Die Grössen des Drucks und der Geschwindigkeit haben nahezu dieselben Werthe, wie in den benachbarten Punkten, in denen Ellipsen entstehen.

Zwar nimmt der Druck beständig zu, je mehr wir uns der Knotenfläche nähern, doch ist diese Aenderung auf einer Strecke von einigen Centimetern so gering, dass eine Aenderung des Flammenbildes, wie wir sie beobachteten, nicht dadurch bewirkt werden kann. Es muss daher dieselbe durch ein der Zeit nach verschiedenes Eintreten der beiden Bewegungen bedingt sein.

Fahren wir nun in unseren Beobachtungen mit einer Flamme fort. Um etwas über die Bewegungsrichtung in der Ellipse erfahren zu können, wandte ich die stroboskopische Scheibe an. Es zeigte sich, dass im oberen Theile der Pfeife, bis 5 cm vom oberen Rande, die Bewegung bei etwas zu raschem Gange der Scheibe in Richtung der eines Uhrzeigers vor sich ging; bei etwas zu langsamem in umgekehrter Richtung. Es folgt hieraus nach den Auseinandersetzungen, welche Töpler¹⁾ über das stroboskopische Princip gegeben hat, dass die thatsächliche Bewegung in diesem Falle der Drehungsrichtung des Uhrzeigers entgegengesetzt ist, dass also das Verdichtungsmaximum und die nach der oberen Oeffnung gerichtete grösste Geschwindigkeit um mehr als eine Viertelundulation auseinander fallen. Unterhalb der geraden Linie, also im Abstände von 9 cm von der oberen Oeffnung, haben wir die umgekehrte Erscheinung; d. h. bei etwas zu raschem Gange der Scheibe erhalten wir eine Bewegung, welche die umgekehrte der eines Uhrzeigers ist, und bei etwas zu langsamem eine Bewegung im Sinne der eines Uhrzeigers. Thatsächlich findet daher die Bewegung im Sinne der Drehung eines Uhrzeigers statt. Die Maxima der Verdichtung und der nach der oberen Oeffnung gerichteten Geschwindigkeit fallen um weniger als eine Viertelundulation auseinander. Gehen wir mit der Flamme noch weiter in das Innere der Pfeife hinab, so wird die Erscheinung undeutlicher. Die

1) Töpler. Wied. Ann. 128. p. 108. 1866.

Druckkomponente wächst mehr und mehr, die der Geschwindigkeit nimmt ab, sodass in der Nähe des Knotens an der Flamme nur die Druckwechsel bemerkbar sind, während die Geschwindigkeitskomponente fast verschwindet. Gehen wir noch tiefer, so sehen wir zwar wieder eine Ellipse entstehen, aber die wirbelnde Bewegung des Anblasestromes gestattet nicht, die in der oberen Hälfte der Pfeife angestellten Versuche hier zu wiederholen.

Aus den bisherigen Untersuchungen würden wir Folgendes zu schliessen zu haben. Das Geschwindigkeits- und Verdichtungsmaximum bewegt sich nicht gleichmässig fort, und zwar ist ihre Bewegung derartig, dass sie am offenen Ende der Pfeife über die Zeitdauer einer Viertelundulation auseinanderfallen, im Abstände von 6 cm vom oberen Rande gerade um eine Viertelundulation verschieden sind und noch weiter nach dem Inneren mehr und mehr zusammenfallen. Dies Ergebniss ist aber noch zu modificiren.

Wir haben nämlich hierbei angenommen, dass die Wirkung des Druckes momentan in der Gestalt der Flamme zur Geltung kommt. Wenn dies in Wirklichkeit der Fall ist, so müssen sich die beobachteten Flammenbilder stets an demselben Orte zeigen, wenn auch der Gasdruck variirt wird. Bei den Versuchen war, wie schon bemerkt, der Druck 2,5 cm H_2O gewesen. Verringern wir nun den Druck, so verschieben sich auch die Lagen der Linien und Ellipsen. Zwar werden die einzelnen Bilder mit abnehmendem Druck undeutlicher, jedoch lässt sich mit Sicherheit erkennen, dass der Ort der geraden Linien sich mehr und mehr der oberen Pfeifenöffnung nähert. Bei 2,5 cm H_2O lag dieselbe 6 cm vom oberen Rande entfernt, bei 1,5 cm H_2O liegt sie noch 4 cm und bei 1,3 cm Wasserdruck noch 3,5 cm von demselben. Genau liessen sich diese Orte leider nicht feststellen, sodass es mir nicht gelungen ist, diesen Einfluss des Gasdruckes gänzlich zu eliminiren. Wir dürfen aber aus diesen Versuchen schliessen, dass uns die Flamme nicht genau den augenblicklichen Phasenunterschied zwischen Druck- und Geschwindigkeitsmaximum angibt, dass im Gegentheil beide erst wirklich zusammenfallen, wenn die Flamme schon einen

Vorsprung des Geschwindigkeitsmaximums angibt. Nehmen wir an, dass bei unseren Versuchen der Ort der geraden Linie in demselben Verhältniss sich der Oeffnung nähert, wie der Druck des Gases abnimmt, so würde die Linie bei 0 cm H_2O Ueberdruck nahezu in die Ebene der Pfeifenmündung fallen. Wir erhalten daher als endgültiges Resultat unserer Untersuchung:

Das Geschwindigkeits- und Verdichtungsmaximum liegen im offenen Ende der Pfeife ungefähr um die Zeitdauer einer Viertelundulation auseinander. Unterhalb der Oeffnung bis in die Nähe des Knotens fallen aber die Maxima mehr und mehr zusammen. Dabei hat der Druck sein Maximum in der Knotenfläche, die Geschwindigkeit aber das ihrige nahe der oberen Pfeifenöffnung.

Ueber die Schwingungsrichtung der Lufttheilchen am offenen Ende der Pfeife.

v. Helmholtz gibt in der Einleitung zu seiner Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden den Grund an, warum hauptsächlich die mathematische Theorie der Orgelpfeifen seit den ersten Bearbeitern so sehr wenig vorgerückt sei. Er sagt:

„Der Grund davon hat hauptsächlich darin gelegen, dass die Mathematiker es nicht wagten, die Annahme aufzugeben, dass die Bewegung der Lufttheilchen im Inneren der Röhre überall ihrer Axe parallel gerichtet, und sowohl die Geschwindigkeit, wie der Druck in allen Punkten desselben Querschnittes gleich gross sei. Diese von den ersten Bearbeitern der Einfachheit wegen gemachte Annahme ist ganz unbedenklich für die von den offenen Enden entfernteren Theile einer cylindrischen oder prismatischen Röhre, aber in der Nähe offener Enden, wo die ebenen Wellen der Röhre in den freien Raum überzugehen anfangen, um sich dort in Form kugeligter Wellen auszubreiten, ist jene Annahme nicht mehr zulässig, da es klar ist, dass ein solcher Uebergang nicht sprungweise geschehen kann.“

Meines Wissens ist dieser Umstand noch nicht durch das Experiment geprüft worden. Halten wir die bei den

vorigen Versuchen benutzte Flamme in die Mitte der oberen Pfeifenöffnung, so bildet sich, wie wir gesehen haben, eine Ellipse, und zwar ist die Ebene derselben parallel der Längsaxe der Pfeife. Nähern wir die Flamme dem Rande der Pfeife, so bemerken wir eine doppelte Veränderung in dem Flammenbilde. Erstens wachsen die Axen der Ellipse, und zweitens ändert sich die Schwingungsebene der Flamme. Während in der Mitte der Pfeife die Schwingungsrichtung parallel der Längsaxe der Pfeife war, bildet sie nun einen spitzen Winkel mit derselben. Dieser Winkel wächst mehr und mehr, je näher wir dem Rande kommen, und wird zu einem Rechten gerade über dem Pfeifenrande. Die Ellipse hat sich dabei ungefähr um das Doppelte vergrößert. Auch etwas unterhalb der Pfeifenmündung innerhalb der Röhre können wir noch eine deutliche Veränderung der Schwingungsebene wahrnehmen, doch ist die Erscheinung nicht so lebhaft und verschwindet gänzlich im Abstände von einigen Centimetern von dem oberen Rande. Ausserhalb der Pfeife nimmt die Intensität des Geschwindigkeits- und Druckwechsels so rasch ab, dass wir oberhalb der Pfeifenöffnung im Abstände von einigen Centimetern keine sichtbare Bewegung der Flamme erhalten. Seitlich des Randes ist nur innerhalb eines Centimeters eine deutliche Erregung derselben bemerkbar.

Wir sehen aus diesen Versuchen, dass in der That in der Nähe der oberen Oeffnung der Pfeife die Lufttheilchen sich nicht mehr parallel der Axe der Pfeife bewegen, und dass auch der Druck und die Geschwindigkeit zur selbigen Zeit in demselben Querschnitte nicht constant sind, sondern bedeutende Unterschiede zeigen.

VI. Einfache Regel zur Bestimmung der isochromatischen Curven in einaxigen Krystallplatten bei beliebiger Neigung der Axe gegen die Oberfläche; von Julius Friess.

(Hierzu Taf. I Fig. 4.)

Bezugnehmend auf die Notiz¹⁾, nach welcher Hr. Bertin die Curven, welche in einaxigen Krystallen bei beliebiger Neigung der Axe gegen die Oberfläche im polarisirten Lichte auftreten, berechnete, bemerke ich, dass ich bereits im Jahre 1877 dasselbe Thema ausführlich behandelte und eine einfache Regel zur Bestimmung dieser Curven aufstellte.²⁾ Da der erwähnte Aufsatz vergriffen ist, so sei es mir gestattet, einen kurzen Auszug davon zu geben.

Ist durch ψ der Winkel zwischen den beiden Polarisationssebenen des Polarisators und Analysators bezeichnet, durch φ der Winkel zwischen Hauptschnitt und Polarisator und bedeutet Δ den Gangunterschied des ordinären und extraordinären Strahles, so ist bekanntlich die resultirende Intensität des in das Auge gelangenden Strahles:

$$(1) \quad J = a^2 \{ \cos^2 \psi + \sin 2\varphi \sin 2(\psi - \varphi) \sin^2 \pi \Delta \}.$$

Die Punkte gleicher Helligkeit geben die isochromatische Curve. Sie sind bei einer bestimmten Lage des Polarisators und Analysators durch den Werth von Δ bestimmt.

Um diesen zu finden, wählen wir ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, dessen eine Coordinatenebene die Oberfläche des Krystalles, dessen zweite die durch das Einfallslot und die optische Axe bestimmte Ebene ist und dessen dritte senkrecht auf beiden durch den Einfallspunkt A (Fig. 4) des einfachen Lichtstrahles geht.

Ist ω die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes parallel zur optischen Axe, ε die senkrecht darauf und die

1) M. Bertin, Beibl. 9. p. 121. 1885.

2) Progr. d. k. k. Staatsoberrealschule zu Olmütz (Mähren). 1876/77.

Axe unter dem Winkel α gegen die Oberfläche geneigt, so wird die Wellenfläche des extraordinären Strahles durch das Ellipsoid bestimmt, dessen Gleichung lautet:

$$(2) \quad \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) + (\varepsilon^2 - \omega^2) (y \cos \alpha - z \sin \alpha)^2 = \omega^2 \varepsilon^2.$$

Bildet der einfallende Strahl SA mit der Z -Axe den Winkel β und die Einfallsebene mit der XZ -Ebene den Winkel γ , so ist derselbe bestimmt durch:

$$(3) \quad y = x \operatorname{tg} \gamma, \quad z = \frac{x \cos \beta}{\sin \beta \cos \gamma}.$$

Zu diesem hat man sich einen parallelen Strahl $S'T$ so gezogen zu denken, dass, wenn man von A auf denselben das Perpendikel AP fällt, die Strecke PT zwischen dem Fusspunkte desselben und dem Treffpunkte des Strahles mit der Ebene XV gerade die Länge der Lichtwelle in der Luft ist. Setzt man homogenes Licht voraus, so kann man $PT = 1$ setzen. Zieht man in der XV -Ebene durch den Punkt T eine Gerade mn senkrecht auf die Einfallsebene, so ist die Gleichung derselben:

$$(4) \quad z = 0, \quad y \sin \gamma + x \cos \gamma = \operatorname{cosec} \beta.$$

Durch diese legen wir eine Ebene, die das Ellipsoid berührt. Ihre Gleichung ist:

$$(5) \quad x \cos \gamma + y \sin \gamma + Cz = \operatorname{cosec} \beta.$$

Damit sie das Ellipsoid berührt, sind die Bedingungsgleichungen:

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{\omega^2 x}{z(\omega^2 \cos^2 \alpha + \varepsilon^2 \sin^2 \alpha) - y(\varepsilon^2 - \omega^2) \sin \alpha \cos \alpha} = \frac{\cos \gamma}{C}, \\ \frac{(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha) y - z(\varepsilon^2 - \omega^2) \sin \alpha \cos \alpha}{z(\omega^2 \cos^2 \alpha + \varepsilon^2 \sin^2 \alpha) - y(\varepsilon^2 - \omega^2) \sin \alpha \cos \alpha} = \frac{\sin \gamma}{C}. \end{cases}$$

Aus (2), (5) und (6) findet man für die Berührungspunkte:

$$(7) \quad \begin{cases} \bar{z} = W = \sqrt{\{(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha)(1 - \varepsilon^2 \sin^2 \beta \cos^2 \gamma) - \omega^2 \varepsilon^2 \sin^2 \beta \sin^2 \gamma\}} \\ \bar{x} = \varepsilon^2 \sin \beta \cos \gamma \\ \bar{y} = \frac{\omega^2 \varepsilon^2 \sin \beta \sin \gamma + (\varepsilon^2 - \omega^2) \sin \alpha \cos \alpha \cdot W}{\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha}, \end{cases}$$

Die Wellenlänge des Lichtes auf dem extraordinären Strahle im Krystall ist:

$$(8) \quad \lambda_c = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

die Richtung, in welcher er den Krystall durchsetzt, ist bestimmt durch:

$$(9) \quad x = \frac{\bar{x}}{z} z, \quad y = \frac{\bar{y}}{z} z.$$

Ist D die Dicke der Platte, so sind die Coordinaten für den Austrittspunkt dieses Strahles:

$$(10) \quad x_e = \frac{\bar{x}}{z} D, \quad y_e = \frac{\bar{y}}{z} D, \quad z_e = D.$$

Die Entfernung des Austrittspunktes desselben vom Eintrittspunkte ist gegeben durch:

$$E_e^2 = \frac{D^2}{z^2} (\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + z^2) = \frac{D^2}{z^2} \lambda_e^2.$$

Die Anzahl der Wellen, welche auf dem Wege des extraordinären Strahles innerhalb des Krystalles liegen, ist demnach:

$$(11) \quad \frac{E}{\lambda} = \frac{D}{z} = \frac{D}{\sqrt{(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha) (1 - \varepsilon^2 \sin^2 \beta \cos^2 \gamma) - \omega^2 \varepsilon^2 \sin^2 \beta \sin^2 \gamma}}.$$

Um die analogen Werthe für den ordentlichen Strahl zu finden, braucht man nur in (7), (10) und (11) $\varepsilon = \omega$ zu setzen. Man erhält für die Coordinaten des Austrittspunktes des ordentlichen Strahles aus dem Krystalle:

$$(12) \quad x_0 = \frac{\omega \sin \beta \cos \gamma}{\sqrt{1 - \omega^2 \sin^2 \beta}} D; \quad y_0 = \frac{\omega \sin \beta \sin \gamma}{\sqrt{1 - \omega^2 \sin^2 \beta}} D, \quad z_0 = D,$$

für die Anzahl der Wellen auf diesem Strahle:

$$(13) \quad \frac{E}{\lambda_0} = \frac{D}{\omega \sqrt{1 - \omega^2 \sin^2 \beta}}.$$

Ist der gegebene Krystall negativ brechend, was wir vor der Hand annehmen wollen, so ist AO (Fig. 4) der ordentliche, EA der ausserordentliche Strahl. Es ist, um den Gangunterschied angeben zu können, noch die Anzahl der Wellen auf dem Wege OB zu bestimmen. Die Länge dieser Strecke ist:

$$(14) \quad OB = [(x_e - x_0) \cos \gamma + (y_e - y_0) \sin \gamma] \sin \beta.$$

Setzt man die Werthe aus (10) und (12) ein, so ist:

$$(15) \left\{ \begin{aligned} OB = D \left\{ C^2 \sin^2 \beta \frac{(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha) \cos^2 \gamma + \omega^2 \sin^2 \gamma}{(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha) W} - \right. \\ \left. - \frac{\omega \sin^2 \beta}{\sqrt{1 - \omega^2 \sin^2 \beta}} + \frac{(\varepsilon^2 - \omega^2) \sin 2\alpha \sin \beta \sin \gamma}{2(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha)} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Dieser Ausdruck gibt auch zugleich die Zahl der Wellenlängen auf OB an. Es ist demnach der Gangunterschied:

$$(16) \quad A = OB + \frac{E_0}{\lambda_0} - \frac{E_c}{\lambda_c}.$$

Setzt man die Werthe aus (11), (13) und (15) ein und ordnet nach Potenzen von $\sin \beta$, so erhält man, wenn die vierten und höheren Potenzen wegen der Kleinheit des Winkels β vernachlässigt werden:

$$(17) \left\{ \begin{aligned} A = D \left\{ \frac{1}{\omega} - \frac{1}{\sqrt{\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha}} + \frac{(\varepsilon^2 - \omega^2) \sin 2\alpha \sin \gamma}{(2\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha)} \sin \beta + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[-\omega + \frac{\varepsilon^2 \cos^2 \gamma}{\sqrt{\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha}} + \frac{\omega^2 \varepsilon^2 \sin^2 \gamma}{(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha)^{3/2}} \right] \sin^2 \beta \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ist der Krystall positiv brechend, so ändert (17) nur das Zeichen, was, wie aus (1) zu ersehen ist, den Werth der resultirenden Intensität des Lichtes nicht ändert. Setzt man $A = \text{Const.}$, so gibt (17) die Gleichung der isochromatischen Curve. Um diese selbst zu bestimmen, beziehen wir sie auf ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, dessen Ursprung der Punkt sei, wo die Axe des aus dem Krystall austretenden Lichtkegels die Oberfläche desselben schneidet, als Richtung der X und Y bleiben die bereits angegebenen Richtungen; so ist:

$$(18) \quad \sin \gamma = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \quad \cos \gamma = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}.$$

Sei F die Länge der Verbindungslinie des Ursprungs mit dem Punkte, gegen welchen der Strahlenkegel convergirt, so ist, weil jeder Strahl denselben Winkel mit dieser Linie wie mit dem Einfallslot bildet:

$$(19) \quad \text{tg } \beta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{F} = \sin \beta.$$

Da β immer einen kleinen Werth hat, so ist es erlaubt, statt der Tangente den Sinus zu setzen. Führt man die

Grössen von (18) und (19) in (17) ein und setzt $A = \text{Const.} = K$, so erhält man die Gleichung:

$$(20) \quad Ax^2 + By^2 + Cy + E = 0,$$

worin abkürzend gesetzt wurde:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= \frac{1}{2F^2} \left(\frac{\varepsilon^2}{V\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha} - \omega \right), \\ B &= \frac{\omega}{2F^2} \left(\frac{\omega \varepsilon^2}{(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha)^{3/2}} - 1 \right), \\ C &= \frac{(\varepsilon^2 - \omega^2) \sin 2\alpha}{2F(\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha)}, \\ E &= \frac{1}{\omega} - \frac{1}{V\omega^2 \sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha} - \frac{K}{D}. \end{aligned} \right.$$

Da A und B oder A und E , oder B und C nicht gleichzeitig Null sein können, so stellt die vorliegende Gleichung eine Kegelschnittlinie vor.

Suchen wir uns den Kegel zu bestimmen, aus dessen Schnitt mit einer Ebene die Curven entstehen können. Setzt man in (21) $\alpha = 90^\circ$, so erhält (20) die Form:

$$(22) \quad x^2 + y^2 = \frac{2KF^2}{D} \frac{\omega}{\varepsilon^2 - \omega^2},$$

welche einen Kreis vorstellt. Setzt man:

$$(23) \quad \alpha = \arccos \sqrt{\frac{\varepsilon \sqrt{\omega^2 \varepsilon - \omega^2}}{\varepsilon^2 - \omega^2}},$$

so stellt (20) eine Parabel vor. Daraus ergibt sich nun folgende Regel.

Legt man durch einen geraden Kreiskegel, bei welchem die erzeugende Gerade mit der Axe den Winkel:

$$\alpha = \arccos \sqrt{\frac{\varepsilon \sqrt{\omega^2 \varepsilon - \omega^2}}{\varepsilon^2 - \omega^2}}$$

bildet, eine Ebene so, dass sie mit der Axe denselben Winkel einschliesst, wie die Oberfläche des Krystalles mit der optischen Axe, so hat die isochromatische Curve mit dem Schnitte dieselbe Form.

Olmütz, 5. Januar 1887.

VII. Ueber die Correctionen bei einer Winkel-
messung mit Spiegel und Scala;
von F. Kohlrausch.

Nicht als etwas Neues, sondern nur zur Bequemlichkeit eines oder des anderen Beobachters will ich hier in möglichst handlicher Gestalt die Operationen und Formeln zusammenstellen, welche für eine genaue Bestimmung des Abstandes einer Scala von einem gedrehten Spiegel nothwendig sind.

Der Kürze halber sei die Drehungsaxe des Spiegels vertical angenommen. Es ist also für den allgemeineren Fall statt „vertical“ und „horizontal“ zu lesen „parallel“ oder „senkrecht zur Drehungsaxe“.

A bedeute den zur Scala senkrechten Abstand der anvisirten Spiegelmittle von der Scala, projectirt auf eine horizontale Ebene.¹⁾ A_0 sei der corrigirte Abstand, d. h. diejenige Länge, welche einen kleinen horizontalen Drehungswinkel α des Spiegels aus dem zugehörigen Scalenausschlage x als:

$$\alpha = \frac{x}{2A_0}$$

berechnen lässt. Die Abweichungen grösserer Scalenausschläge von der Proportionalität mit den Drehungen bleiben hier also ausser Betracht. Die Correctionen Nr. 1—5 gelten für geradlinige, wie für gebogene Scalen.

Zunächst werde die Normale auf dem nicht abgelenkten Spiegel und die Visirlinie in derselben auf der Scala senkrechten Verticalebene angenommen.

1. Correction wegen Spiegelneigung.

Eine Neigung des Spiegels gegen die Drehungsaxe kann die Scalenausschläge vergrössern oder verkleinern. Die Lage sei folgendermassen definirt:

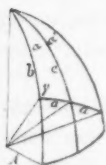
Die Visirlinie des Fernrohres — oder bei objectiver Beobachtung die Verbindungslinie der Lichtquelle mit der Spiegelmittle — bilde mit der Verticalen den Winkel β , die

1) Ein bequemes Verfahren der Messung von A s. F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 8. 1882.

Spiegelnormale mit der Verticalen den Winkel c . Der horizontale Drehungswinkel der Spiegelnormale ist $= \alpha$, der beobachtete Scalenausschlag $= x$.

Als Hilfsgrösse werde noch der Winkel, welchen die gedrehte Spiegelnormale mit der constanten Visirlinie bildet, $= a$ gesetzt. Dann ist $2a$ der Winkel, welchen der von dem beobachteten Scalentheile kommende Lichtstrahl mit der Visirlinie macht.¹⁾

Wir denken uns um den Spiegelmittelpunkt eine Kugel beschrieben, welche eine durch die Scala gelegte verticale



Ebene berührt, welche also den Halbmesser A hat. Auf der Kugelfläche stellen sich die Winkel a , b und c als Seiten eines Dreiecks dar, in welchem der Seite a der gesuchte Winkel α gegenüber liegt, der Seite c ein Winkel, welcher γ heisse.

In einem zweiten Dreieck liegen die Seiten $2a$ und b , die den Winkel γ einschliessen, und in welchem der Seite $2a$ ein Winkel $\alpha + \alpha'$ gegenüber liegt. Aus beiden Dreiecken folgt:

$$\cos a = \cos b \cos c + \sin b \sin c \cdot \cos \alpha,$$

$$\cos c = \cos a \cos b + \sin a \sin b \cdot \cos \gamma,$$

$$\sin \gamma = \operatorname{tg}(\alpha + \alpha')(\operatorname{ctg} 2a \sin b - \cos b \cos \gamma).$$

Die Elimination von a und γ ergibt:

$$\sin \alpha = \operatorname{tg}(\alpha + \alpha') \left[\cos \alpha - \frac{1}{2 \sin c} \frac{\sin b}{\cos \alpha \sin b \sin c + \cos b \cos c} \right].$$

Wenn der Ausschlag α klein ist, so setzen wir:

$$\alpha = \sin \alpha, \quad \cos \alpha = 1; \quad \operatorname{tg}(\alpha + \alpha') = x/A,$$

und erhalten:

$$\alpha = \frac{x}{2A} \frac{\sin(2c - b)}{\sin c \cos(b - c)}.$$

Man sieht, dass der Correctionsfactor von $x/(2A)$ immer gleich Eins wird, sobald $c = 90^\circ$, d. h. sobald der Spiegel der Drehaxe parallel ist. Ebenso verschwindet die Correction,

1) Man setzt hier voraus, die Theilstriche der Scala seien so lang, dass man stets im Fadenkreuz des Fernrohres beobachte. Der Fall, dass die Theilstriche kurz sind, und dass man immer im Verticalfaden des Fernrohres beobachtet, führt für kleine Ablenkungen auf dasselbe.

wenn $b = c$, d. h. wenn die Spiegelnormale in der Ruhelage mit der Visirlinie zusammenfällt, also auch die Scala durch die Visirlinie geht. (Es ist also gut, Fernrohr und Scala möglichst dicht zusammenzubringen.) In allen anderen Fällen ist eine Correction nothwendig.

An Stelle der Neigungen b und c gegen die Verticale wollen wir nun die Neigung q der Visirlinie und die Neigung v der Spiegelnormale gegen den Horizont einsetzen. Dann ist $b = 90 - q$, $c = 90 - v$, und man erhält:

$$a = \frac{x}{2A} \frac{\cos(2v - q)}{\cos v \cos(v - q)}.$$

Man würde also den corrigirten Scalenabstand A_0 setzen:

$$A_0 = A \frac{\cos v \cos(v - q)}{\cos(2v - q)}.$$

Sind die Neigungen wie gewöhnlich nur klein, sodass man $\cos v = 1 - \frac{1}{2}v^2$ etc. setzen kann, so wird:

$$A_0 = A(1 + v(v - q)).$$

Praktisch wird man die Neigungen so messen, dass man die Höhen N und F der Punkte, in welchen Spiegelnormale und Visirlinie die verticale Scalenebene treffen, über dem Spiegel bestimmt. Dann ist $v = N/A$ und $q = F/A$, und man hat:

$$A_0 = A + \frac{N(N - F)}{A}.$$

Statt N kann man auch die Höhe S der Scala über dem Spiegel einführen und erhält, weil $N = \frac{1}{2}(S + F)$ ist:

$$A_0 = A + \frac{(S + F)(S - F)}{4A}.$$

Die Höhen sind von der anvisirten Spiegelmitte aus, nach oben positiv, nach unten negativ zu zählen.

2. Spiegelkrümmung.

Liegt ein Spiegel in der Drehungsaxe, so ist die Krümmung ohne Einfluss; bei excentrischer Lage kann die Correction beträchtlich werden, besonders da dünne Planspiegel oft schon durch ihre Fassung gekrümmt werden.

Der Spiegel habe den Krümmungshalbmesser r , für einen Hohlspiegel positiv gerechnet und umgekehrt. Der Abstand

von der Drehaxe sei $= a$. Man sieht leicht, dass, wenn eine Drehung α ausgeführt wird, die Spiegelnormale in dem anvisirten Punkte ihre Richtung um $\alpha + \alpha a/r = \alpha(1 + a/r)$ ändert. Man beobachtet die Ausschläge also im Verhältniss $1 + a/r$ zu gross. Mit anderen Worten, der in die Rechnung einzuführende Scalenabstand ist:

$$A_0 = A + A \frac{a}{r}.$$

Bestimmung des Krümmungshalbmessers r . — Das Fernrohr wird auf das Bild der Scala im Spiegel ohne Parallaxe eingestellt. Der Abstand der Scala vom Spiegel sei hierbei $= s$, derjenige des Fernrohrobjectives vom Spiegel $= l$. Nun richtet man das ungeänderte Fernrohr auf einen horizontalen Maasstab in ungefähr doppeltem Abstände und regulirt den letzteren, bis die Parallaxe verschwindet. Er sei, vom Objectiv an gerechnet, $= L$. Dann ist offenbar $2/r = 1/s - 1/(L - l)$, woraus:

$$r = 2s \frac{L - l}{L - l - s},$$

3. Deckglaskrümmung.

Sind die Flächen eines Deckglases nicht ganz plan, so kann auch hieraus eine Correction entspringen, welche um so grösser ist, je weiter das Deckglas vom Spiegel absteht.

Ich führe die Correction auf die Brennweite f des Deckglases zurück, die wie gewöhnlich für eine Sammellinse positiv sei, und umgekehrt. e sei der Abstand des Deckglases vom Spiegel. Spiegelnormale und Axe des Deckglases sollen in der Ruhelage des Spiegels zusammenfallen, resp. in derselben Verticalebene liegen.

Ein Mittelstrahl durch das Deckglas geht, von dem nicht abgelenkten Spiegel zurückgeworfen, in sich zurück. Ist der Spiegel um den Winkel α gedreht, so wird der Strahl um 2α gedreht zurückgeworfen. Er trifft also das Deckglas im Abstände $2ae$ von dessen Mittelpunkte. Nun wird ein Strahl, der eine Linse in dem (kleinen) Abstände h von der Mitte trifft, um h/f abgelenkt, unser Strahl also um den Winkel $2ae/f$. Ohne Deckglas würde der Scalenausschlag $2\alpha A$ sein,

durch das Deckglas wird der Ausschlag um $(A - e)2ae/f$ verkleinert. Der gemessene Ausschlag wäre also im Verhältniss $1 + (A - e)e/(Af)$ zu vergrössern oder der Scalenabstand A in diesem Verhältniss zu verkleinern. Man hat also zu setzen:

$$A_0 = A - e \frac{A - e}{f}.$$

Bestimmung der Brennweite f . — Ein Fernrohr wird auf einen Maasstab mit verticalen Theilstrichen ohne Parallaxe eingestellt. Der Abstand des Maasstabes vom Objectiv sei hierbei $= L$. Nun wird das Deckglas in derjenigen Lage, welche dasselbe am Instrument hat, dicht vor das Objectiv gebracht. Der Abstand, welchen jetzt der Maasstab vom Fernrohr haben muss, damit die Parallaxe verschwindet, sei $= L'$. Dann ist offenbar $1/f = 1/L' - 1/L$, also:

$$f = \frac{LL'}{L - L'}.$$

Zu dem Einflusse des Deckglases ist noch folgendes zu bemerken. Um den Localeinfluss eines Instrumentes auf die eigene Magnetometernadel zu ermitteln, verfährt man wohl so, dass man das Instrument um einen Winkel φ dreht und den Winkel bestimmt, um welchen die Nadel hierdurch mitgenommen wird. Wenn Θ das Torsionsverhältniss des Fadens ist, so zieht man zunächst $\Theta\varphi$ von der Ablenkung ab. Der Rest sei $= \delta$. Dann beträgt der Instrumentaleinfluss δ/φ , d. h. das magnetische Feld der Nadel wird in dem Instrument im Verhältniss $1 + \delta/\varphi$ grösser gesetzt, als das Feld ohne das Instrument an dem Orte sein würde.¹⁾ Es ist unschwer zu übersehen, dass ein solches Verfahren, falls der Spiegel nahe bei der Drehungsaxe sitzt, zugleich den Einfluss der Deckglaskrümmung mit eliminirt, der also dann nicht noch besonders in Rechnung zu setzen ist.

4. Deckglasdicke.

Wegen der Lichtbrechung in einer Planplatte von der Dicke d ist der gemessene Scalenabstand bekanntlich zu ver-

1) Man setzt dabei natürlich u. a. voraus, dass die störende Einwirkung symmetrisch um die Nadel vertheilt sei.

kleinern um $d(n-1)/n$, wenn n das Lichtbrechungsverhältniss der Platte ist.

Man hat also:

$$A_0 = A - \frac{n-1}{n} d.$$

$(n-1)/n$ ist für Glas nahe $= 1/3$.

Die Correction kann direct gemessen werden dadurch, dass man ein Mikroskop auf einen Gegenstand deutlich einstellt, dann das Deckglas vor das Objectiv bringt und Mikroskop oder Gegenstand verschiebt, bis man wieder deutlich sieht. Die Verschiebung beträgt offenbar $d(n-1)/n$.

5. Spiegeldicke.

A sei bis zur Vorderfläche eines Spiegels gemessen; dann kommt, wie bekannt, nicht die ganze Dicke d des Spiegels hinzu, sondern d/n :

$$A_0 = A + \frac{d}{n}.$$

Optische Messung einer Spiegeldicke. — Ist die Platte, etwa bei einem schon gefassten Spiegel, dem Maassstabe nicht zugänglich, so kann man die Dicke aus dem scheinbaren Abstände d' eines auf die Vorderfläche aufgetragenen weissen Punktes von seinem Bilde in der spiegelnden Fläche bestimmen. Man führt die Messung einfach mit einem Mikroskop aus, welches man zuerst auf den Punkt, dann auf dessen Spiegelbild deutlich einstellt. Die Verschiebung zwischen beiden Einstellungen ist $= d'$, und man bekommt $d = d' \cdot n/2$ also die obige Correction $d/n = \frac{1}{2} d'$.

6. Schräge Stellung der Scala.

Fällt der Ablesepunkt bei der Ruhelage des Spiegels nicht mit dem Fusspunkte der Senkrechten von dem Spiegel auf die Scala zusammen, sondern liegen beide Punkte um die Länge x_0 auseinander, so entspricht einer Verschiebung des gesehenen Scalenpunktes um die kleine Grösse x ein Drehungswinkel des Spiegels gleich:

$$\alpha = \frac{x}{2A \left(1 + \frac{x_0^2}{A^2} \right)}.$$

Man hat hiernach zu setzen:

$$A_0 = A + \frac{x_0^2}{A}.$$

A stellt auch hier den zur Scala senkrechten Horizontalabstand der letzteren vom Spiegel vor.

Sind die einzelnen im vorigen angegebenen Correctionen $A_0 - A$ klein, so sind dieselben in ihrem Zusammenwirken zu summiren.

VIII. Ueber die Erregung einer electromotorischen Kraft durch das Licht und eine Nachwirkung desselben im Selen; von S. Kalischer.

Im Jahre 1876 fanden Adams und Day bei einer Untersuchung der merkwürdigen Eigenschaft der krystallinischen Modification des Selens, seinen Widerstand unter dem Einflusse des Lichtes zu ändern, dass dieses auch im Stande ist, eine electromotorische Kraft im Selen hervorzurufen. Das Selen war zwischen Platindrähten eingeschmolzen und durch längeres Erhitzen in den krystallinischen Zustand gebracht worden. Unter drei Stücken, welche von derselben Selenstange stammten und möglichst gleich präparirt waren, zeigten zwei diese Eigenschaft, das dritte nicht. Als einige Jahre später Bell seine photophonischen Versuche veröffentlichte, wurde meine Aufmerksamkeit auf die eben erwähnte Beobachtung von Adams und Day gelenkt, und es gelang mir, unter mehreren Selenpräparaten eins zu finden, in welchem das Licht einen electrischen Strom erzeugte, der durch das Galvanometer sowohl, als auch bei Anwendung intermittirenden Lichtes durch das Telephon nachweisbar war.¹⁾ Die Zelle bestand aus Messingdrähten, die einander parallel um ein Glasröhrchen gewunden waren und in deren Zwischenraum Selen eingeschmolzen war. Nach einigen Monaten begann die electromotorische Lichtwirkung geringer zu werden; zugleich nahm der Widerstand und die Lichtempfindlichkeit, d. h. die Erhöhung der Leitungsfähigkeit unter dem Einflusse

1) Kalischer, Carl's Rep. d. Phys. 17. p. 563—570. 1881.

des Lichtes ab, und die electromotorische Lichtwirkung verlor sich schliesslich ganz. Einige Versuche, die verlorene Eigenschaft der Zelle wieder hervorzurufen, führten nicht zum Ziele, und ich habe damals den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Im Februar 1885 theilte Hr. Siemens der Academie mit, dass in einer der ihm von Hrn. Fritts in New-York gesandten Selenzellen das Licht eine electromotorische Kraft hervorruft.¹⁾ Hr. Fritts, der eine ausserordentlich grosse Anzahl von Selenpräparaten dargestellt hat, erwähnt in seiner Abhandlung²⁾ über seine nach mehreren Tausenden zählenden Versuchen nichts von jener Eigenschaft des Selen, und es scheint demnach, dass unter den so zahlreichen, von ihm hergestellten Präparaten die an Hrn. Siemens gesandte Selenzelle die einzige war, in welcher das Licht eine electromotorische Kraft erregte. Um so mehr veranlasste mich die Mittheilung des Hrn. Siemens, meine früheren Versuche über das Selen wieder aufzunehmen, deren Ziel sein sollte, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen das Selen, um mich kurz auszudrücken, in der photoelectromotorischen Modification erhalten werden könnte, und das bisher vereinzelt und zufällig beobachtete Phänomen jederzeit hervorzurufen. Dies ist mir in der That im vorigen Sommer gelungen.³⁾

Die Zellen bestanden aus parallelen Drähten von ver-

1) Siemens, Sitzungsber. d. Acad. 12. Febr. 1885. p. 147. Hr. Siemens schrieb die Entdeckung dieses Phänomens irrthümlich Hrn. Fritts zu. Er bemerkt: „Wir haben es hier in der That mit einer ganz neuen physikalischen Erscheinung zu thun, die von grösster wissenschaftlicher Tragweite ist.“ „... schon das Vorhandensein einer einzigen Selenplatte mit der beschriebenen Eigenschaft ist eine Thatsache von grösster wissenschaftlicher Bedeutung, da uns hier zum ersten mal die directe Umwandlung der Energie des Lichtes in electriche Energie entgegentritt.“ Auf meine Veranlassung hatte jedoch Hr. Siemens die Freundlichkeit, den Sachverhalt in der Sitzung d. Acad. vom 7. Mai (p. 417) richtigzustellen. Ich erlaube mir noch, darauf hinzuweisen, dass ich in meiner oben citirten Abhandlung (p. 565) als eine der möglichen Auffassungen dieser Erscheinung „eine directe Umsetzung der Energie des Lichtäthers in electriche Energie“ bezeichnete.

2) Fritts, Sill. Journ. (3) 26. p. 465. 1883.

3) S. Tagebl. d. 59. Versamml. deutscher Naturforscher und Aerzte in Berlin vom 18. bis 24. Sept. 1886. p. 124.

schiedener Substanz, welche um einen schmalen Streifen eines im Handel vorkommenden, zum Schleifen benutzten Steines gewunden waren, und in deren Zwischenräume auf einer Seite des Streifens Selen eingeschmolzen wurde. Je ein Ende eines Drahtes war isolirt auf dem Steine befestigt, die beiden anderen endeten in Klemmschrauben. Das Selen haftet auf dem Steine ausserordentlich gut. Der Flächenraum des wirksamen Theiles dieser Zellen beträgt 6,3 bis 9,6 qcm. Die erste Drahtcombination, welche ich anwandte, war Kupfer und Zink, und das erste dieser Präparate, an welchem die electromotorische Lichtwirkung wahrgenommen wurde, war so gewonnen worden, dass das Selen unmittelbar nach dem Aufschmelzen krystallisirte, ohne dass dasselbe einem besonderen Wärmeprocess unterworfen wurde. Mehrere electromotorisch wirksame Präparate wurden erhalten, indem sie rasch bis zu einer dem Schmelzpunkte des Selen nahen Temperatur erhitzt und dann in kurzer Zeit abgekühlt wurden. Allein hin und wieder gelang es nicht, auf diese Weise die photoelectromotorische Modification des Selen darzustellen, woraus hervorzugehen scheint, dass hierbei schon geringe Differenzen der Temperatur und der Dauer der Wärmewirkung eine wesentliche Rolle spielen. Sicherer führt das Verfahren zum Ziele, das Selen auf 190—195° zu erhitzen, es etwa eine halbe Stunde auf dieser Temperatur zu erhalten und dann allmählich abzukühlen, sodass der ganze Process etwa 1½ Stunde in Anspruch nimmt. Geht das Selen aus dieser Procedur nicht in der erwünschten Modification hervor, so führt eine ein- oder mehrmalige Wiederholung sicher zum Ziele.

Verbindet man also eine solche Zelle mit einem Galvanometer und lässt Licht auf erstere fallen, so erfährt das Galvanometer eine dauernde Ablenkung, so lange die Lichtwirkung dauert; hört diese auf, so kehrt auch der Galvanometerspiegel sofort in seine Ruhelage zurück.

Im allgemeinen haben die Zellen, in welchen das Licht eine electromotorische Kraft erregt, einen verhältnissmässig grossen specifischen Widerstand. Diese Beziehung des Widerstandes zur electromotorischen Erregbarkeit zeigte sich

besonders schlagend an einer aus Kupfer- und Zinkdrähten bestehenden Zelle. Dieselbe hatte, nachdem sie Anfang August vorigen Jahres auf die oben beschriebene Weise hergestellt war, einen Widerstand von 2850 S.-E. und reagirte in keiner Weise auf die Einwirkung des Lichtes. Der Widerstand sank später und betrug am 9. September nur 75 S.-E. Als die Zelle darauf abermals einige Zeit auf circa 190° erwärmt worden war, betrug der Widerstand 23252 S.-E., und damit war sie auch lichtempfindlich geworden, und das Sonnenlicht rief eine electromotorische Kraft in ihr hervor.

Ausser der Drahtcombination Kupfer-Zink habe ich auch Kupfer-Messing, Zink-Messing, Kupfer-Platin angewandt. Bei allen diesen Zellen ist die Richtung des Stromes, den das Licht hervorruft, dieselbe wie in den gewöhnlichen galvanischen Elementen, also beispielsweise vom Zink durch das Selen zum Kupfer. Die electromotorische Kraft ist in dieser Combination am grössten. Die meisten der genannten Zellen erfordern eine intensive Lichtquelle, Sonnenlicht, Magnesium- oder Kalklicht zur Hervorrufung einer electromotorischen Kraft, und nur in wenigen Fällen reichte hierzu bei der Kupfer-Zinkcombination die leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners aus, während die nichtleuchtende Flamme desselben keine Wirkung ausübte.

Aber nicht blos in Zellen, deren Electroden aus Drähten verschiedener Substanz, sondern auch in solchen, welche aus gleichen Drähten, Zink, Messing, Kupfer, gebildet sind, ruft das Licht eine electromotorische Kraft hervor, jedoch ist sie bei diesen geringer, als bei jenen.

Bei mehreren dieser Zellen hat sich die photoelectromotorische Erregbarkeit mit der Zeit verringert oder gänzlich verloren. Hiermit ist stets gleichzeitig eine erhebliche Abnahme des Widerstandes zu constatiren, und darin bekundet sich wiederum die oben erwähnte Beziehung jener Erregbarkeit zum Widerstande, welche ich bereits 1881 an der ersten Selenzelle, an welcher ich die electromotorische Lichtwirkung wahrnahm, beobachtet habe. Eine Mitte Februar vorigen Jahres hergestellte, aus Kupfer-Zinkdrähten bestehende Zelle hatte einen Widerstand von circa 60000 S.-E. und war

Mitte Mai unverändert. Am 24. Mai war der Widerstand derselben, welche wie alle übrigen Selenzellen, wenn sie nicht benutzt wurden, stets im Dunkeln aufbewahrt wurde, auf 1645 S.-E. gesunken. Seitdem sank er immer mehr und betrug am 8. September nur noch 54 S.-E. Hiermit hatte die Zelle ihre Lichtempfindlichkeit nahezu eingebüsst, und die electromotorische Kraft, zu deren Hervorrufung früher die leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners genügt hatte, trat jetzt nur unter Einwirkung des Sonnenlichtes auf. Aehnliche Veränderungen zeigten andere Zellen. Eine Kupfer-Messingzelle, welche am 22. Juli einen Widerstand von circa 20000 S.-E. hatte, zeigte am 9. September einen Widerstand von 884 S.-E., ja der Widerstand einer Zelle, deren Electroden aus Messingdrähten bestanden, war von circa 100 000 S.-E. in der Zeit vom 22. Juli bis 10. September auf 167 S.-E. gesunken.

Diese Thatsachen scheinen sehr zu Gunsten der Hypothese des Hrn. Siemens zu sprechen, wonach es eine „metallische“ Modification des Selens gebe.¹⁾ Man könnte sich hiernach vorstellen, dass der Uebergang des amorphen Selens in den „metallischen“ Zustand durch die krystallinische Modification vermittelt werde, dass eine gewisse Temperatur, welcher das Selen unterworfen wird, einen derartig labilen Zustand desselben hervorbringe, dass es der metallischen Modification sich zu nähern strebt. Ich meine, die hohe Leitungsfähigkeit, welche das auf die hier beschriebene Weise hergestellte Selen allmählich annimmt, mit welcher zugleich der Verlust der Lichtempfindlichkeit verknüpft ist, begünstigen die Hypothese von der Existenz einer metallischen Modification des Selens. Dieses hypothetische metallische Selen kann jedoch bei höherer Temperatur nicht bestehen, und dementsprechend gelingt es auch, dem Selen die verlorene Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit durch Erwärmung wiederzugeben und dasselbe in die photoelectromotorische Modification wiederum zurückzuverwandeln. Hierdurch erlangt das Selen zugleich nahezu seinen ursprünglichen Widerstand wieder. Die allmähliche Abnahme des Widerstandes mit der

1) Siemens, Berl. Monatsber. 1877. p. 320.

Zeit habe ich durchgehends bei allen meinen Präparaten beobachtet, nur geht sie bei den einen rascher vor sich, als bei den anderen.

Alle diese Selenzellen zeigen aber noch eine andere merkwürdige Eigenschaft. Lässt man während des Durchganges eines Stromes einen Augenblick Lichtstrahlen auf das Selen fallen, wodurch der Ausschlag des in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers ein anderer wird, so kehrt dasselbe nach Abblendung des Lichtes nicht sofort in die Nulllage zurück, sondern nähert sich ihr nur bis zu einer gewissen Grenze, um sie erst allmählich wieder einzunehmen. Gewöhnlich wurden die Versuche so angestellt, dass der Widerstand des Selens in der Wheatstone'schen Drahtcombination ausgeglichen war, sodass durch das in der Brücke befindliche Galvanometer nur dann ein Strom ging, wenn der Widerstand des Selens durch die Lichtwirkung sich änderte.

Dass dieses Phänomen keine Wärmewirkung, sondern ausschliesslich eine Lichtwirkung ist, also eine Wirkung von Strahlen derjenigen Wellenlängen, welche das menschliche Auge afficiren, lässt sich auf mannigfache Weise darthun. Zunächst betone ich, dass zur Hervorbringung dieser Erscheinung eine momentane Belichtung genügt, und dass sie mit gleicher Schärfe auftritt, wenn ein die dunklen Wärmestrahlen absorbirendes Medium, eine Alaunlösung von 18 mm Dicke, welche sich in einem parallelepipedischen Gefässe von 10 mm Wanddicke befand, zwischen die Lichtquelle und das Selen eingeschaltet wird. Hat man ferner die Ablenkung des Galvanometers durch die Wirkung der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners hervorgebracht, so lässt sich der Galvanometerspiegel durch die Einwirkung der nichtleuchtenden Flamme in seiner allmählichen Rückkehr zur Ruhelage nicht stören.

Um jede Möglichkeit einer Temperaturänderung auszuschliessen, habe ich auch folgende Versuchsanordnung getroffen. Die Selenzelle befand sich in einem Glasrohre, aus welchem die Zuleitungsdrähte hervorragten, und dieses war von einem Kühlrohre umgeben, durch welches Leitungswasser

strömte. Das Phänomen trat auch in diesem Falle in unveränderter Weise auf. Endlich braucht man zur Hervorrufung desselben keine künstliche Lichtquelle anzuwenden, sondern es wird natürlich dasselbe erreicht, wenn das Selen aus dem Dunkeln an das Tageslicht gebracht und diesem wieder entzogen wird. Um diesen Versuch bequem anstellen zu können, befand sich die Selenzelle in einem Kästchen mit Klappdeckel, durch dessen Hebung und Senkung der Lichtwechsel rasch bewerkstelligt werden konnte.

Nach Analogie mit einem anderen bekannten physikalischen Vorgänge gestatte ich mir, dieses Phänomen als eine Nachwirkung des Lichtes zu bezeichnen. Wir müssen uns naturgemäss vorstellen, dass das Licht irgend eine moleculare Aenderung im Selen hervorruft; die erwähnte Erscheinung zeigt dann, dass nach Aufhören der Lichtwirkung die Molecüle nicht sofort ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage wieder einnehmen, sondern hierzu einiger Zeit bedürfen. Jene Analogie gilt auch insofern, als die „Nachwirkung des Lichtes“ in Abhängigkeit steht von der Intensität und insbesondere von der Dauer der Lichtwirkung. So z. B. war bei ganz kurzdauernder Belichtung durch die leuchtende Flamme eines Bunsenbrennes mit Zwischenschaltung einer Alaunlösung der Nullpunkt im Dunkeln nach 13' erreicht; als die Belichtung eine halbe Minute dauerte, wobei der Spiegel des Galvanometers noch um vier Scalentheile über den ursprünglichen Ausschlag hinausgegangen war, erst in 19 Minuten.

Als dieselbe Zelle dem mässigen Tageslicht einen Moment ausgesetzt war, war der Spiegel nach 13 Minuten in die Nulllage zurückgekehrt. Als die Belichtung durch helleres Tageslicht sechs Minuten gedauert hatte, war der Nullpunkt auch nach zwei Stunden noch nicht erreicht. Der Galvanometerspiegel war während der Belichtung um 18 Scalentheile über den ursprünglichen Ausschlag hinausgegangen.

Um zu prüfen, ob der Strom auf den Verlauf der Erscheinung einen Einfluss ausübt, wurde einerseits der Strom während des ganzen Ganges des Galvanometerspiegels durch die Selenzelle hindurchgeleitet, andererseits nur so lange, als nothwendig war, um den Stand des Spiegels zu beobachten,

oder abwechselnd kürzere oder längere Zeit geschlossen gehalten und wieder unterbrochen. Es ergab sich, dass der Strom auf den Verlauf der Erscheinung ohne Einfluss ist.

Eine gesetzmässige Beziehung zwischen der Dauer der Belichtung und der Nachwirkung habe ich nicht auffinden können, aber ausserordentlich zahlreiche Beobachtungen über dieses merkwürdige Phänomen geben mir Grund zu der Annahme, dass es für die Dauer der Belichtung eine Grenze gibt, jenseits welcher hierdurch eine dauernde Verbesserung der Leitungsfähigkeit bewirkt wird. Mit Sicherheit lässt sich dies nicht constatiren, weil, wie erwähnt, dieser Erfolg mit der Zeit auch von selbst eintritt.

Dieses als Nachwirkung des Lichtes bezeichnete Phänomen ist jedoch nicht auf die Selenzellen beschränkt, welche nach der oben beschriebenen Methode dargestellt werden, sondern ich habe es auch an anderen Präparaten beobachtet, welche bei verschiedenen anderen Temperaturen in die krystallinische Modification übergeführt wurden.

Schliesslich habe ich noch auf zwei Punkte hinzuweisen. Es ist bekannt, dass der Widerstand des Selens sich scheinbar mit der Stromstärke ändert. Bei den hier beschriebenen Versuchen ist fast durchgängig nur ein Daniell angewandt worden. Es ist ferner bekannt, dass der Widerstand verschieden erscheint, je nach der Richtung des Stromes. Dies ist besonders auffallend bei der mehrfach erwähnten Zelle, deren Electroden aus Kupfer- und Zinkdrähten bestehen, deren Widerstand bei Eintritt des Stromes durch den Kupferpol 26025 S.-E. betrug, dagegen unter denselben äusseren Umständen bei Eintritt durch den Zinkpol 67527 S.-E. Das Phänomen der Nachwirkung verläuft unabhängig von der Richtung des Stromes, was nach Vorstehendem allerdings selbstverständlich ist.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ.

IX. Ueber die *Electrisirung der Gase durch glühende Körper*;
von *Julius Elster und Hans Geitel*.

(Hierzu Taf. I Fig. 5–8.)

§ 1. Einleitung.

In einer früher¹⁾ in diesen Annalen veröffentlichten Mittheilung haben wir nachgewiesen, dass jeder glühende Körper die Eigenschaft hat, in seine Nähe gebrachte Leiter positiv zu electrisiren, während er selbst eine gleich grosse negative Ladung annimmt. Gegen diese Versuche sind von G. Wiedemann in seinem geschätzten Lehrbuche der Electricität²⁾ Bedenken erhoben worden, derart, dass die von uns beobachtete Erscheinung vielleicht durch den in der Luft schwebenden Staub verursacht worden sei. Der gleiche Einwand ist vor kurzem auch von Sohncke³⁾ gemacht worden.

Wir sind der Ansicht, dass diese Electrisirung der Luft seitens glühender Körper bei einer Reihe von Erscheinungen übersehen worden ist, so z. B. bei den Versuchen von Nahrwold.⁴⁾ Letzterer electrisirte mittelst eines weissglühenden Platindrahtes, dem eine bestimmte positive oder negative Ladung ertheilt wurde, ein in einem geschlossenen Raume befindliches Luftquantum. Hätte Nahrwold den glühenden Draht nicht electrisirt, so würde er besonders bei Anwendung eines niederen Glühzustandes bemerkt haben, dass die in dem Behälter vorhandene Luft durch den glühenden Draht allein schon positiv electrisch geworden wäre. Die von uns constatirte Electricitätserregung zeigt sich bei seinen Versuchen darin, dass das Maximum der Ladung bei positiver Electrisirung schneller erreicht wird.

Wenn sich ferner nachweisen lässt, dass ähnliche Verhältnisse auch in luftverdünnten Räumen stattfinden, dass

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 19. p. 588. 1883 u. Wiedemann, Electricität 4. 1. p. 866 ff. 1885.

2) G. Wiedemann, l. c. p. 868.

3) Sohncke, Wied. Ann. 28. p. 559. 1886.

4) Nahrwold, Wied. Ann. 5. p. 460 ff. 1878.

also den Gasen die gleiche Eigenschaft auch bei sehr geringem Drucke zukommt, so liegt es nahe, diese Erscheinung auch mit dem an der Kathode auftretenden Uebergangswiderstand in Verbindung zu bringen.¹⁾ Auch das scheinbare unipolare Leitungsvermögen erhitzter Gase haben wir auf das Verhalten glühender Körper zurückgeführt.²⁾ Dabei befanden wir uns im allgemeinen in Uebereinstimmung mit Herwig.³⁾ Die hinsichtlich dieses Punktes von uns gegebene Erklärung würde hinfällig sein, falls die von uns früher angestellten Versuche fehlerhaft gewesen wären.

Man darf nach Vorstehendem wohl die Frage, ob glühende Körper die von uns beobachtete Eigenschaft wirklich besitzen, als eine fundamentale bezeichnen.

Die oben erwähnten Einwände, sowie die hier dargelegten Erwägungen veranlassten uns, unsere Versuche von neuem aufzunehmen. Die Resultate dieser Untersuchung dürften von gewissem Interesse sein, da wir nicht nur unsere früheren Erfahrungen bestätigt fanden, sondern auch zu einigen neuen geführt wurden, die sehr auffälliger Natur sind.

Wir möchten nicht unterlassen, zu betonen, dass bei unseren früheren Versuchen Gase angewandt wurden, die durch Trocknen über Chlorcalcium und mittelst Baumwollenfiter nach Möglichkeit gereinigt waren. Die Haltbarkeit der oben angeführten Einwürfe erschien uns daher von vornherein sehr unwahrscheinlich.

§ 2. Apparat und Methode.

Als Electricität erregender Körper diente uns früher eine glühende Platinkugel, in deren Innerem ein Gemisch von Luft und Benzindampf durch Platinschwamm zur Verbrennung gebracht wurde (Paquelin'scher Brenner). Indessen mussten wir von dieser Methode abgehen. Die Verwendung des Apparates ist bei diesen Versuchen nämlich schon deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil er sich in einem allseitig geschlossenen Raume befinden und die Ver-

1) Vgl. hierüber Lehmann, Wied. Ann. 22. p. 334. 1884.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 26. p. 1. 1885.

3) Herwig, Wied. Ann. 1. p. 517. 1877.

brennung des Benzins durch Erhitzen der Kugel eingeleitet werden muss. Hierzu kann nun zwar ein kräftiger galvanischer Strom dienen, doch war dies immerhin nicht sicher genug zu erreichen, und zugleich wird durch die von der glühenden Kugel abgegebene Wärme der umschliessende Kasten, sowie vor allem der Stiel des Paquelin'schen Brenners selbst so stark erhitzt, dass ohne Frage Staubpartikelchen von dem letzteren somit von den Wänden des ersteren losgerissen werden. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate, (die übrigens mit unseren früheren übereinstimmten) schienen uns daher nicht einwurfsfrei.

Wir verwandten daher einen Platindraht, der durch eine galvanische Batterie ins Glühen versetzt wurde. Hierbei ist natürlich die Electrisirung der Luft durch die auf dem Drahte befindliche electricische Spannung in Abrechnung zu bringen. Obwohl wir bereits in unserer ersten Arbeit über denselben Gegenstand¹⁾ die gleiche Methode verwandten, müssen wir doch an dieser Stelle, um ihre Brauchbarkeit zum qualitativen Nachweis electricischer Erregung eines Gases durch einen glühenden Draht nachzuweisen, noch einmal darauf zurückkommen (Fig. 5).

Es seien AA' und BB' zwei dicke Kupferdrähte, die mit der Batterie in Verbindung stehen, und zwar AA' mit dem positiven, BB' mit dem negativen Pol; zwischen A und B sei der Platindraht AB (ca. 0,3 mm stark) ausgespannt. Wird A zur Erde abgeleitet, so ist der Draht AB seiner ganzen Länge nach negativ, wird B abgeleitet, seiner ganzen Länge nach positiv electricisch. Bringt man nun den wohlisolirten, mit dem Thomson'schen Quadrantelectrometer in Verbindung stehenden Draht CC' genau in der Mitte, (ca. 1 mm²) über AB an, so würde, wenn man die Spannung an den Punkten A und B , während der Draht glüht, und B oder A abgeleitet sind, mit $2x$ bezeichnet, eine Ladung im Betrage von $\pm x$, vermöge der Leitungsfähigkeit der erhitz-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 16. p. 209. 1882.

2) In der Figur ist der Uebersichtlichkeit wegen die Entfernung grösser gezeichnet. Das Gleiche gilt auch für Fig. 6 und 7.

ten Luft übergehen müssen. Zu dieser Ladung addirt sich nun algebraisch noch die durch das Glühen an sich hervor-gebrachte Ladung der Luft, sodass also diese electromoto-rische Kraft sich aus den Gleichungen $e + x = s_1$ und $e - x = s_2$ berechnen lässt, wo s_1 und s_2 die Ablenkungen am Electrometer bezeichnen, die man erhält, jenachdem A oder B zur Erde abgeleitet ist, was durch eine geeignete Wippe vom Platze des Beobachters aus leicht bewirkt wer-den kann. Die Verwendbarkeit dieser Methode lässt sich dadurch controliren, dass sich die Spannung im Punkte A oder B , während der Draht glüht, also $2x$, direct durch electrometrische Messung bestimmen lässt. Vergleicht man das aus obigen Gleichungen berechnete x mit dem durch directe Beobachtung gefundenen x' , so zeigt sich in der That sehr nahe Uebereinstimmung. Als z. B. ein feiner Platin-draht durch ein Element ins Glühen versetzt wurde, ergaben sich folgende Werthe:

Tabelle I.

Datum	$e + x$	$e - x$	e'	x	x'	D	$\frac{E}{D}$ für $D=100$	Bemerkungen
3. Oct.	+ 82	+ 14	+ 48	34	31	54	86	Ein sehr dünner Pla- tindraht war durch 1 Element zur Gelb- gluht erhitzt.
4. "	+ 84	+ 6	+ 45	39	37	"	161	
	+ 126	+ 36	+ 81	45	41	52	"	
30. Nov.	+ 128	+ 42	+ 85	43	42	"	140	Platindraht ca. 0,3 mm stark. 2 Elemente.
	+ 114	+ 48	+ 81	33	30	58	"	
	+ 117	+ 47	+ 82	35	34	"	"	
17. "	+ 66	+ 8	+ 37	29	31	43	85	
	+ 64	+ 8	+ 36	28	32	"	"	

Es sei bemerkt, dass bei diesen Versuchen sämtliche Drähte sich in geschlossenen Räumen befanden.

Wie man sieht, ergeben sich für die electriche Ladung e der Luft in jedem Falle beträchtliche positive Werthe. Man könnte vielleicht gegen diese Methode den Einwand erheben, dass die beobachteten Werthe von e auf die so-ge-nannte unipolare Leitungsfähigkeit erhitzter Luft zurückzu-führen seien, derzufolge die Luft der positiven Electricität leichteren Durchgang gewähre vom glühenden Drahte aus, als der negativen. Wir sehen hier davon ab, dass jene

Eigenschaft der Gase, für sich allein betrachtet, völlig räthselhaft ist, dass sie vielmehr erst, wenn man die Electricisirung der Gase an glühenden Körpern hinzuzieht, verständlich wird¹⁾, sondern machen hier nur darauf aufmerksam, dass, wie z. B. der Versuch vom 30. Nov. deutlich zeigt — und wie wir häufig beobachtet haben — $e > 2x'$, also selbst grösser als die freie Spannung am nicht abgeleiteten Pole werden kann. Ein unipolares Ueberfliessen der positiven Electricität durch die heisse Luftschicht kann also die Ursache der beobachteten electrischen Erregung nicht sein, da eine Strömung dem electrischen Potentialgefälle entgegen ausgeschlossen ist. Dasselbe zeigt auch der Umstand, dass, wenn auch der Draht *AB* seiner ganzen Länge nach negativ electrisch ist, sich doch für $e - x$ ein positiver Werth ergibt. Durch die hier mitgetheilten Messungen glauben wir die Verwendbarkeit der von uns gebrauchten Methode nachgewiesen zu haben.

§ 3. Einfluss des in der Luft schwebenden Staubes.

Es handelte sich für uns zunächst darum, die in Fig. 5 angegebene Anordnung in einem möglichst entstaubten Raume anzubringen. Wir führten daher den Draht *AB* in einen geschlossenen, mit einer Glaswand versehenen Zinkkasten ein und benutzten als Electrode in der erhitzten Luft einen mit destillirtem Wasser gefüllten und durch eine Glasröhre isolirten Platintiegel, der mit dem einen Quadrantenpaare des Electrometers in leitende Verbindung gebracht war. Der Boden des Kastens war mit Glycerin bedeckt, die Luft durch Chlorcalcium getrocknet und durch ein ca. 1 m langes Glasrohr, das mit Glycerin-Watte gefüllt war, eingeleitet. Die Wände des Apparates mit Glycerin zu überziehen, hielten wir nicht für rathsam, einmal um die durch die Erhitzung leicht eintretende Zersetzung des Glycerins zu vermeiden, und zweitens, um die Isolationsfähigkeit der in den Kasten eingeführten Electroden nicht zu zerstören. Die Anordnung der Versuche war mithin der früher von uns angewandten ganz analog, nur haben wir die

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 26. p. 1. 1885.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

Kugel K^1) des Paquelin'schen Brenners durch den glühenden Platindraht ersetzt.

Nachdem der Apparat am Morgen des 12. Nov. mit getrockneter filtrirter Luft gefüllt war, ergaben sich, als der Platindraht nachmittags durch zwei Elemente zur Rothgluth erhitzt wurde, folgende Werthe:

Tabelle II.

$e + x$	$e - x$	e	D	E für $D = 100$	Bemerkungen
+97	+23	+60	63	Mittel- werth +99,6	Platindraht durch 2 Elemente zu heller Rothgluth erhitzt.
+97	+32	+64	—		
+97	+33	+65	—		
+90	+34	+62	—		

Der Apparat blieb alsdann verschlossen und unberührt stehen. Die nothwendigen Drahtverbindungen zur Batterie waren so angebracht, dass der Strom ohne jede Erschütterung des Apparates mittelst Quecksilbernäpfchen eingeleitet werden konnte. An den folgenden Tagen ergab sich:

Tabelle III.

Datum	$e + x$	$e - x$	e	D	E für $D = 100$	Bemerkungen
13. Nov.	+130	+50	+90	88	+102	Verwandt wurde Platindraht von 0,3 mm Dicke, der durch 2 Elem. zur Gelbgluth erhitzt wurde.
14. "	+112	+48	+80	—	+ 91	
	+109	+22	+65	75	+ 75	
	+106	+24	+65	—		
+110	+26	+68	—			
17. "	+ 74	+10	+42	43	+ 98	
18. "	+132	+28	+75	86	+ 87	

Diese Versuche wurden unter genau den gleichen Bedingungen wie am 12. Nov. angestellt. Es ergab sich stets eine electromotorische Kraft, welche der eines Daniell nahe kam. (Auch die in Tab. I angegebenen Werthe für e wurden in einem allseitig geschlossenen Raume, der möglichst entstäubte Luft enthielt, gewonnen).

Es fielen uns jedoch hierbei zwei Umstände auf, nämlich erstens, dass die Werthe für e im Laufe der Zeit kleiner

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 19. Taf. IX Fig. 2 1883 oder Wiedemann, Electricität. 4. 1. p. 867. 1855.

wurden, und zweitens, dass eine Steigerung der electromotorischen Kraft nur eintrat bis zur Gelbgluht. Bei hellerem Glühen des Drahtes nahm e ab und sank bei Weissgluht auf ca. $\frac{1}{3}$ Daniell. So ergab sich z. B.:

	e	D	E
bei Rothgluht:	+69	86	+80
„ Gelbgluht:	+75	—	+87
„ Weissgluht:	+32	—	+37

Die letztere Erscheinung ist schon früher¹⁾ von uns beobachtet worden; die erstere glaubten wir einem electromotorisch wirkenden Anflug zuschreiben zu müssen, welcher den als Luftpole dienenden Platintiegel bedeckte. Es liegt auf der Hand, dass für derartige subtile Versuche eine so grosse Platinfläche, wie der Boden des Tiegels, nur schwer von allen electrolytisch wirkenden Schichten zu befreien ist. Wie sehr störend Spuren von Verunreinigungen der Electroden wirken können, haben wir früher schon nachgewiesen.²⁾

Wir construirten deshalb einen zweiten Apparat, der in Fig. 6 dargestellt ist, bei welchem wir die Einrichtung getroffen hatten, dass als Luftpole ein Platindraht diente, der durch Ausglühen mittelst des galvanischen Stromes gereinigt werden konnte. Ein Glaszylinder von 25 cm Höhe und ca. 5 cm Weite war durch zwei Messingkappen K und K' luftdicht verschlossen, durch welche vier Electroden AA' , BB' , CC' , DD' voneinander isolirt durchgeführt werden konnten. Zwischen A und B einerseits und C und D andererseits waren vermittelst der Schraubchen SS' Platindrähte ausgespannt, von denen der untere als glühender, electromotorisch wirkender Körper, der obere als Electrode diente. Die Drahtenden C' und D' waren für gewöhnlich miteinander verbunden und communicirten mit demselben Quadrantenpaar des Electrometers. Das Gewinde Z diente dazu, den ganzen Apparat auf eine Luftpumpe aufzuschrauben, mit welcher eine Verdünnung bis zu ca. 12 mm Druck zu erreichen war. Um die Spannung der Luft im Apparat

1) Vgl. hierüber auch J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 16. p. 212. 1882.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 19. p. 604. 1883.

controliren zu können, war ein kleines Manometer M auf den Boden der Kapsel K aufgekittet. Die Drahtenden A' und B' tauchten in Quecksilbernäpfchen, die mit den Polen einer aus zwei oder drei grossen Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie verbunden waren.

Zunächst zeigte sich unsere Vermuthung hinsichtlich eventueller Verunreinigungen des Drahtes CD bestätigt. Wenn man nämlich, nachdem der Apparat zusammengesetzt worden ist, ohne den Draht CD durch Glühen zu reinigen, den Draht AB in helle Gluth mittelst des Stromes versetzt, so sind häufig die beobachteten Ablenkungen für $e+x$ und $e-x$ namentlich bei Weissgluth fast gleich gross, e also fast Null. So ergab sich z. B. bei Anwendung von 3 Elementen und evacuirtem Apparat:

$$\begin{array}{ll} e+x = +69 & e-x = -51, \text{ also } e = +9 \\ e+x = +78 & e-x = -53, \text{ also } e = +12 \end{array}$$

Nach dem letzten Versuche wurde die Luftpolelectrode durch Ausglühen gereinigt; jetzt ergab sich:

$$e+x = +116 \quad e-x = -7, \text{ also } e = +54,5,$$

mithin eine Steigerung der electromotorischen Kraft um circa das Fünffache.

Die Verunreinigungen rühren vielleicht daher, dass der glühende Draht die Spuren von Fettdämpfen, die nicht zu vermeiden sind, zersetzt und so die Oberflächenbeschaffenheit des Drahtes CD ändert, indem ein Theil der Zersetzungsproducte sich darauf niederschlägt.

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe Beobachtungen angeführt, die deutlich zeigen, dass auch in möglichst entstäubter, bis auf 15 mm Quecksilberdruck verdünnter Luft für e immer positive Werthe sich ergeben, und dass das Maximum der Electrisirung der Luft bei Gelbgluth stattfindet.

Ferner beachte man, dass die im luftverdünnten Raume und in Luft gewöhnlicher Dichte angestellten Versuche nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind, da beim Einlassen der Luft die Temperatur des Drahtes sofort um ein Beträchtliches sinkt.

Tabelle IV.

Datum	$e + x$	$e - x$	e	D	E für $D=100$	Bemerkungen
9. Dec.	+161	+30	+95	56	+170	Gelbglühender Draht in filtrirter Luft; 3 Elemente.
	+145	+27	+86	—	+161	Helle Gelbgluht im Vacuum } 3 Elemente
	+145	+32	+89	—		
	+156	+36	+96	—		
	+126	+17	+72	—		
10. "	+106	+4	+51	55	+93	Filtrirte Luft eingelassen. Gelbglühender Draht in Luft; 2 Elemente.
	+117	+4	+57	—	+104	Fortgesetzt evacuirt. Gelbgluht.
	+104	—5	+49	—	+89	
	+116	+7	+61	—	+111	
	+114	+5	+60	—	+111	
	+100	+3	+52	—	+95	Filtrirte Luft eingelassen.
11. "	+95	—33	+31	—	+56	Weissgluht im Vacuum. 3 El.
	+96	—43	+27	—	+49	
	+101	—28	+37	—	+67	
						Filtrirte Luft eingelassen; Weissgluht. 3 Elemente.

Auch hier ist ohne Frage sehr auffallend, dass bei Weissgluht für e so sehr viel kleinere Werthe gefunden werden. Bei obigen Versuchen betrug die Entfernung zwischen den beiden Drähten weniger als 1 mm. Bei weiterer Entfernung ergeben sich auch bei Weissgluht grössere Werthe. Als z. B. die Entfernung ca. 4 mm betrug, fand sich bei Weissgluht:

$e + x$	$e - x$	e	D	E
+111	—28	+41	38	+71
+110	—29	+40	—	+71

und nachdem durch Einlassen von Luft in den Apparat die Gluht auf sehr helle Gelbgluht gesunken war:

$$e + x = 142 \quad e - x = -15 \quad e = +63 \quad E = +109.$$

Analoge Versuche haben wir auch in einer innen ganz mit Glycerin bestrichenen Glasröhre ausgeführt. Die Anordnung der Drähte war ganz ähnlich der in Fig. 6 dargestellten, nur konnte CD nicht durch den Strom ausgegluht, sondern musste vor dem Einsetzen in den Apparat in einer Alkoholflamme gereinigt werden.

Als diese Röhre z. B. mit filtrirter Luft gefüllt wurde, ergab sich:

$$e = +58 \quad D = 57 \quad E = +102.$$

Wurde unmittelbar darauf die filtrirte Luft durch Zimmerluft ersetzt, so fand sich:

$$e = +58 \quad D = 57 \quad E = +102,$$

also genau derselbe Werth.

Nachdem die Luftpole neu eingestellt, ergab sich:

$$e = +49 \quad D = 57 \quad E = +86,$$

und nachdem der Apparat 24 Stunden unberührt stehen geblieben:

$$e = +50 \quad D = 57 \quad E = +88.$$

Bei allen diesen Versuchen befand sich der Draht in Gelbgluth.

Aus den bislang mitgetheilten Zahlen dürfte mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgehen, dass etwa mit der Luft in den Zinkkasten eingeführter Staub die Ursache der von uns aufgefundenen electrischen Erregung nicht sein kann. Führt man in die Apparate künstlich Staub ein, so erhält man sehr schwankende Resultate. In solchen Räumen überzieht sich nämlich die Luftpole mit Anflügen, die in der verschiedensten Weise electromotorisch wirken können. Ausserdem ist es unmöglich, stark staubige Luft ohne eine Electrification der Staubpartikelchen durch Reibung an den Wänden der Zuleitungsröhren einzuleiten. Eine einwurfsfreie Entscheidung der vorliegenden Frage, ob der in der Luft schwebende Staub electromotorisch wirkt, scheint uns auf dem letzteren Wege nicht möglich zu sein.

Nach Giese¹⁾ soll sich die Luft in einem innen mit Glycerin bestrichenen, auf 100° erwärmten Kasten nicht electrificiren. Hierbei ist jedoch nicht zu übersehen, dass Giese nicht einen glühenden Körper, sondern nur eine auf 100° erhitzte Kupferspirale anwandte. Auch wir fanden, dass eine Electrification der Gase nur an glühenden Körpern eintritt.

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 534. 1882 und Wiedemann, Electr. 4. 1. p. 864. 1885.

§ 4. Unipolares Verhalten glühender Drähte.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir das von Guthrie angegebene Verhalten glühender Körper, nämlich einen negativ electrischen Körper leichter zu entladen, als einen positiv electrischen, bestätigt gefunden, und durch die seitens des glühenden Körpers hervorgerufene Electrisirung der Luft, also durch das Auftreten der bislang mit e bezeichneten electromotorischen Kraft erklärt. Wir befanden uns dabei in Uebereinstimmung mit Herwig²⁾, der eine ähnliche Ansicht schon früher in Wiedemann's Annalen zum Ausdruck gebracht hatte, allerdings angewandt auf das Innere der Flamme.

Galvanisch glühende Drähte zeigen nun das unipolare Verhalten in ganz auffallender Weise. Theilt man nämlich dem über dem glühenden Drahte angebrachten Draht CD (Fig. 6) eine positive Ladung dadurch mit, dass man mit ihm den positiven Pol einer aus 100 Plattenpaaren bestehenden Zamboni'schen Säule momentan in Verbindung bringt, so verschwindet sofort die Scala aus dem Gesichtsfelde des Fernrohres, und zwar wird die Nadel dauernd um einen ganz bedeutenden Winkel abgelenkt. Verbindet man dagegen CD momentan mit dem negativen Pol der Säule, so erfährt die Nadel zwar auch eine Ablenkung, kehrt aber sofort in ihre frühere Einstellung zurück. Nach unserer Theorie muss dies unipolare Verhalten um so schärfer hervortreten, je energischer die durch den glühenden Körper bewirkte Electrisirung der umhüllenden Luft ist. Bei der grossen Zahl von Versuchen, in welchen wir dies electrische Verhalten glühender Körper prüften, zeigte sich ganz evident, dass die unipolare Leitung um so ausgeprägter hervortritt, je grösser die für e sich aus den Ablenkungen $e+x$ und $e-x$ ergebenden Werthe waren. Bei den Versuchen vom 9. December, Tab. IV, waren sowohl $e+x$, als auch $e-x$ beide positiv. Hier wurde der Draht CD bei stärkerer positiver Ladung fast gar nicht, bei negativer sofort entladen.

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 26. p. 1. 1885.

2) Herwig, Wied. Ann. 1. p. 517. 1877.

Das Gleiche findet auch noch für die vier ersten Versuche vom 10. December statt, und zwar mag *A* oder *B* zur Erde abgeleitet sein, stets ist das heisse Gas negativ unipolar. In allen den Fällen, in welchen wir einen relativ kleinen Werth für e beobachteten, war auch das scheinbare unipolare Leitungsvermögen nur in sehr geringem Maasse vorhanden.

Wir werden im Folgenden noch schlagendere Beweise für die Richtigkeit unserer früher dargelegten Anschauung beizubringen im Stande sein.

§ 5. Verhalten glühender Drähte im Vacuum.

Um Missverständnissen vorzubeugen, bemerken wir, dass wir uns durchaus nicht dem Glauben hingeben, durch die im § 4 angeführten Vorsichtsmaassregeln sämtliche feste Partikelchen zwischen dem glühenden und nicht glühenden Drahte entfernt zu haben. Selbst die vollkommenste Filtrirvorrichtung für die angewandten Gase würde keine Bürgschaft dafür bieten, dass dieselben während des Versuches staubfrei bleiben. Es ist ja eine bekannte¹⁾ Thatsache, dass jeder glühende Körper die Eigenschaft hat, entstäubte Luft wieder mit von seiner Oberfläche abgeschleuderten Staubpartikelchen zu erfüllen. Es ist dies eine spezifische Eigenschaft glühender Körper. Es sind mithin, selbst wenn man die Verwendung vollständig entstäubter Gase voraussetzt, immer noch zwei Ursachen vorhanden, welche die Ladung des Drahtes *CD* bewirken können, nämlich einmal die von den glühenden Körpern fortgeschleuderten Partikelchen, und zweitens die Gasmoleküle, welche von dem glühenden zu dem nicht glühenden Drahte fliegen. Zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, dürfte sehr schwer sein.

Um der Lösung der Frage vielleicht näher zu kommen, und wenigstens von gröberen Staubpartikelchen ganz unabhängig zu sein, haben wir das Verhalten glühender Drähte in möglichst evacuirtten Räumen untersucht, in Räumen, wie sie Crookes zur Anstellung seiner bekannten Versuche verwandt hat. Man darf wohl annehmen, dass in Medien von

1) Vgl. hierüber: Lodge, *Nature*. 31. p. 268. 1885.

so geringer Dichtigkeit ein primäres — dem Glühen vorangehendes — Vorhandensein von Staub ausgeschlossen ist.

Zu diesem Zwecke haben wir den in Fig. 7 dargestellten Apparat von Dr. Rohrbeck in Berlin anfertigen lassen. In einen möglichst evacuirtten Glasballon ist ein Platindraht AB eingeschmolzen, dem in circa $\frac{1}{2}$ mm Entfernung eine Platinplatte PP' gegenübergestellt ist. Letztere steht mit dem Electrometer in Verbindung, während der Draht AB durch zwei Bunsen'sche Elemente zu heller Gelbgluth erhitzt werden kann. Der Draht MN dient dazu, den Draht AB eventuell in der Mitte zur Erde abzuleiten.

Es ergab sich nun das in hohem Grade überraschende Resultat, dass der glühende Draht ebenso kräftig electromotorisch wirkt, als befände er sich im luftgefüllten Raume. Eine Beobachtungsreihe ist in folgender Tabelle gegeben.

Tabelle V.

Datum	$e + x$	$e - x$	e	D	$\frac{E}{\text{für } D=100}$	Glühzustand
16. Dec.	+172	+28	+100	61	+164	Gelbgluth
	+143	+11	+77		+109	"
	+140	+12	+76		+109	"
	+134	-4	+65		+106	Rothgluth
	+100	+18	+59		+98	"
17. Dec.	+130	+22	+76	61	+124	Gelbgluth
	+142	+22	+82		+135	"
	+137	+17	+77		+126	"
	+129	+11	+70		+115	"

Es ist hierdurch wohl bewiesen, dass die positive Electrisirung einer einem glühenden Körper genäherten Electrode unabhängig ist von etwaigen in dem umgebenden Medium enthaltenen Staubpartikelchen. Zugleich liegt in Anbetracht der geringen Dichtigkeit der Luft in diesem Raume die Annahme nahe, dass im Vacuum die von einem glühenden Körper abgeschleuderten Theilchen die Träger der positiven Electricität sind. Im luftgefüllten Raume werden die Metalltheilchen vornehmlich in der Richtung des aufsteigenden Luftstromes mitgeführt; im Crookes'schen Vacuum muss jedoch ein derartiges Abfliegen electrisirter Theilchen nach allen Richtungen gleichmässig erfolgen. In der That

zeigt das Experiment, dass es hier gleichgültig ist, ob der glühende Draht sich über oder unter der Platte befindet; die sich für e ergebenden Werthe sind nahezu identisch. Im luftgefüllten Raume ladet sich die Luftpolelectrode verschieden, je nach ihrer Stellung zum glühenden Drahte.¹⁾

Leitet man den Draht AB durch MN in der Mitte ab, so macht man sich von den auf dem glühenden Drahte befindlichen Spannungen unabhängig und beobachtet e direct, so ergab sich z. B. am 16. December $e = +84$, $E = +138$.

Es sei noch bemerkt, dass schon nach ganz kurzem Glühen die Platinplatte einen starken metallischen Anflug zeigte; ein directer Beweis dafür, dass in der That eine Ueberführung materieller Theilchen von dem glühenden zum nicht glühenden Körper stattgefunden hat. Da wir nicht im Besitze einer Quecksilberluftpumpe sind, so konnten wir die Erscheinung im Vacuum nicht weiter verfolgen. Namentlich würde hier die Verwendung verschiedener Gase von grossem Interesse sein. (Vgl. § 6.)

Nach Guthrie²⁾ zeigt der weissglühende Bogen einer Maxim'schen Lampe kein unipolares Verhalten. Der gelbglühende Draht in dem Crookes'schen Vacuum unseres Apparates zeigt das unipolare Verhalten sehr ausgesprochen, ebenso als ob sich derselbe in Luft befände.³⁾

Dieser Versuch steht übrigens mit dem von Guthrie angegebenen nicht in directem Widerspruche, da wir den Draht AB nicht bis zur Weissgluth zu erhitzen wagten, um den Apparat nicht zu verderben. Ausserdem verwandte Guthrie einen Kohlenfaden, bei dem ein Abschleudern von Partikelchen vielleicht nicht in dem Maasse, wie bei Platin stattfindet. Ausserdem nimmt auch die scheinbare unipolare Leitungsfähigkeit bei Weissgluth zugleich mit der electrischen Erregung der Luft bedeutend ab, sodass ein

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 16. p. 211. 1882.

2) Guthrie, Wied. Electr. (4) 1. p. 865. 1885.

3) Es ist wohl selbstverständlich, dass wir uns mittelst eines Funkeninductors vor und nach jeder Versuchsreihe davon überzeugten, dass keine Luft in den Apparat eingedrungen war.

gänzlich Verschwinden derselben bei dem Guthrie'schen Versuche sehr wohl denkbar ist.

§ 6. Verhalten verschiedener Gase.

Aus unseren früheren¹⁾ Versuchen, welche das Verhalten verschiedener Gase zum Gegenstande hatten, sowie aus den hier mitgetheilten im Crookes'schen Vacuum könnte man wie oben schon angedeutet, folgern, dass die auftretende electromotorische Kraft überhaupt von der Natur des Gases, in welchem der Körper glüht, unabhängig sei, dass vielleicht die Gastheilchen gar nicht electrirt werden, sondern nur die abfliegenden, festen Partikelchen des glühenden Metalles. Es scheint uns deshalb von Bedeutung, dass ein Gas in seinem Verhalten von der Luft wesentlich abweicht, nämlich Wasserstoff.

Füllt man den Apparat Fig. 7 mit reinem, filtrirtem und getrocknetem Wasserstoff, so zeigt sich bei schwacher Rothgluth eine geringe positive Ladung des Drahtes *CD*, die, sobald man den Draht *AB* stärker glühen lässt, immer mehr schwindet, und bei heller Gelbgluth, die wir erst durch Anwendung von vier grossen Bunsen'schen Elementen erzielen konnten, in die entgegengesetzte Ladung übergeht. Der glühende Draht ist hier also positiv, das Gas negativ electrisch. In folgender Tabelle sind die beobachteten Werthe zusammengestellt.

Tabelle VI.

Datum	$e + x$	$e - x$	e	D	$\frac{E}{D}$ für $D=100$	Bemerkungen
22. Dec.	+13	-139	-63	60	Mittel- werth -103	Der Platindraht durch 4 grosse Bunsen'sche Elem. zu heller Gelb- gluth erhitzt.
	+15	-133	-62	—		
	+19	-138	-60	—		
	+17	-135	-59	—		
	+11	-139	-64	—		

Hierdurch ist erwiesen, dass Wasserstoff im Contact mit fast weissglühendem Platin negativ electrisch wird.

In diesem Verhalten des Wasserstoffs liegt ein Prüf-

¹⁾ J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 19. p. 597. 1883.

stein unserer Theorie hinsichtlich der scheinbaren unipolaren Leitung der Gase. Da hier die Gaspartikelchen negativ electrisch sind, so werden sie, falls man den Draht *CD* positiv electrisirt, von diesem angezogen und vernichten so die positive Ladung. Electrisirt man dagegen *CD* negativ, so werden die Gastheilchen von diesem Drahte fortgeblasen, d. h. *CD* bewahrt nahezu seine volle Ladung.

Diese Folgerung aus unserer Theorie haben wir bestätigt gefunden: Wasserstoff in Contact mit glühendem Platin verhält sich seiner unipolaren Leitungsfähigkeit nach gerade entgegengesetzt, wie erhitzte Luft, verhält sich also in dieser Beziehung wie das Innere der Flamme. Jenachdem also die spontane Electrisirung der umhüllenden Gasschicht positiv oder negativ ist, ist das Leitungsvermögen derselben scheinbar negativ oder positiv unipolar.

Nach diesen Versuchen scheint es uns zweifellos zu sein, dass die Natur des Gases die Erscheinung wesentlich mit bedingt.

Früher hatten wir Wasserstoff nicht verwenden können, da sich in den Zinkkasten der glühende Paquelin'sche Brenner von aussen nicht einführen liess, ohne eine Explosion einzuleiten, daher war uns dies eigenthümliche Verhalten des Wasserstoffs entgangen. Ausserdem sind sehr hohe Temperaturen erforderlich; bei unseren Versuchen mit Leuchtgas waren diese auszuschliessen wegen der eintretenden Zersetzung desselben.

Unsere früheren Versuche bei Verwendung von Kohlensäure anstatt Luft haben wir durchaus bestätigt gefunden; wir fanden z. B.:

	$e + x$	$e - x$	e	D	E
bei Luft:	+74	+10	+42	43	+ 95
bei CO ₂ :	+79	+11	+45	—	+105

Wesentliche Unterschiede treten auch hier nicht hervor. Die geringe Zunahme von 95 auf 105 ist dem helleren Glühen des Drahtes in CO₂ zuzuschreiben.

§ 7. Strömende Gase.

Dass ein Strom filtrirter und getrockneter Luft sich stark positiv electrisirt, wenn er von Seiten eines glühenden

Körpers eine Reibung erfährt, lässt sich sehr sicher durch die in Fig. 8 dargestellte Vorrichtung nachweisen.¹⁾

Ein dünnes Platinblech wird zu einer Röhre RR' zusammengewickelt und die Mündung so zusammengedrückt, dass eine sehr feine Spalte SS' entsteht. Bringt man dann die Röhre vermittelst eines kräftigen galvanischen Stromes, der durch die Drähte A und B eingeleitet werden kann, in helles Glühen, während man gleichzeitig einen Strom entstäubter Luft die Platinröhre durchfliessen lässt, eingeleitet durch die Glasröhre G , so ladet sich die in einer Entfernung von 2–10 cm aufgestellte Metallplatte QQ' so stark mit positiver Electricität, dass, sobald man sie mit dem Electrometer in Verbindung bringt, die Scala aus dem Gesichtsfeld des Fernrohrs verschwindet. Dabei ist es gleichgültig, ob A oder B zur Erde abgeleitet ist; wenn nur die Spalte SS' lebhaft glüht, so ist die Electrisirung der Luft stets eine positive.

§ 8. Zusammenfassung der Resultate.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

- 1) Die Erscheinung, dass isolirte Leiter in der Nähe eines glühenden Körpers sich electrisch laden, tritt auch in Gasen auf, die mittelst Filtration durch Glycerinwatte nach Möglichkeit staubfrei gemacht sind.
- 2) Sie bleibt bestehen bei Verminderung des Druckes bis zu der in Crookes'schen Vacuumröhren herrschenden äussersten Verdünnung der Gase.
- 3) Die Electrisirung ist positiv für Rothgluth und alle darüber liegenden Temperaturen in den bis jetzt untersuchten Gasen mit Ausnahme von Wasserstoff, der sich bei höherer Temperatur entgegengesetzt verhält.
- 4) Für Luft und Kohlensäure liegt das Maximum der Electricitätsentwicklung bei heller Gelbgluth.
- 5) Die einen glühenden Körper umhüllende Gasschicht zeigt ein verschiedenes Verhalten hinsichtlich der Ableitung

1) Vgl. hier J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 19. p. 602 ff. 1883.

positiver und negativer Electricität. Es wird immer diejenige Electricität am schnellsten entladen, deren Vorzeichen der durch den Glühprocess im Gase entwickelten entgegengesetzt ist. (Sogenanntes unipolares Leitungsvermögen.)

§ 9. Schlussbemerkungen.

Wir möchten zum Schluss noch darauf aufmerksam machen, dass eine Untersuchung der electricischen Erregung verschiedener Gase durch glühende Körper bei niedrigen Drucken interessante Ergebnisse verspricht, die, wie wir schon in der Einleitung angedeutet, geeignet sein dürften, einiges Licht auf die Erscheinungen zu werfen, welche den Durchgang der Electricität durch stark verdünnte Gase begleiten.

Besonders auf einen Punkt möchten wir hinweisen, der einer näheren Untersuchung werth erscheint. Stellt man einem weissglühenden Platindraht sowohl in Luft als auch im Crookes'schen Vacuum eine blanke Platinplatte gegenüber, so bedeckt sich letztere sehr schnell mit einem die Nobili'schen Farben zeigenden Anfluge. Gleichzeitig findet man, dass die Platte positiv electricisch geworden ist. In Wasserstoff bleibt der Anflug aus, wie wir uns durch mehrfache Versuche überzeugten. Es liegt nahe, einen ursächlichen Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen anzunehmen und dieselben mit der Zerstäubung der Kathode in Vacuumröhren in Verbindung zu bringen. Hier geräth der negative Poldraht durch den Entladungsstrom ins Glühen und wird gleichzeitig an seiner Oberfläche zerstäubt; unser Versuch zeigt umgekehrt, dass ein Platindraht, wenn er infolge des Glühprocesses zerstäubt wird, sich negativ ladet. In Wasserstoff tritt die Zerstäubung nicht ein, und die electricische Ladung wechselt ihr Zeichen.

Es wäre von Interesse, das Verhalten des Wasserstoffs bei niederen Drucken zu studiren. Da eine solche Untersuchung Mittel voraussetzt, die uns nicht zu Gebote stehen, so haben wir auf dieselbe verzichten müssen.

Wolfenbüttel, im Januar 1887.

X. Ueber eine Abänderung des Kohlrausch'schen Sinusinductors; von Emanuel Pfeiffer.

(Hierzu Taf. I Fig. 9.)

Seit einer Reihe von Jahren beschäftige ich mich mit Widerstandsbestimmungen flüssiger Leiter und bediene mich dabei der bekannten Methode von F. Kohlrausch mit Sinusinductor und Electrodynamometer. Während letzteres Instrument in Bezug auf Leichtigkeit der Handhabung vor den sonstigen mir bekannten Apparaten dieser Art nach meiner Ansicht den Vorzug verdient, besitzt der Sinusinductor eine schon von F. Kohlrausch angegebene¹⁾, namentlich bei starkem Gebrauche sehr lästige Eigenthümlichkeit. Das den Mechanismus treibende Gewicht, welches wenigstens bei den neueren Apparaten bis zu 30 kg gesteigert werden kann, wird von einem Stricke gehalten, welcher vor dem Gebrauche mit Anfang und Ende zusammenzunähen ist. Die Nuthen, in denen der Strick um die Axen der verschiedenen Treib- und Leitrollen sich legt, sind mit vielen radial nach aussen gestellten Metallspitzen versehen, um das Gleiten des Seiles und damit einen unregelmässigen Gang des Werkes zu verhindern. Durch das Eingreifen der Spitzen wird aber der Strick so stark angegriffen, dass bei mässigem Gebrauch in einigen Wochen derselbe zerreisst. Abgesehen von der momentanen Störung, die hierdurch immer eintritt, ist das fortwährende Ersetzen des Strickes und namentlich das Vernähen desselben, welches wegen der grossen Last sorgfältig zu geschehen hat (bei einer mittleren Tourenzahl des Magnets von 100 pro Secunde ist die Belastung schon 15 kg), in hohem Grade zeitraubend und unangenehm.

Durch die in den folgenden Zeilen zu beschreibende Anordnung sind die gerügten Uebelstände bei völlig constantem Gange beseitigt. Der Apparat wurde dahier nach meiner Angabe und unter meiner Aufsicht ausgeführt und dient mir nunmehr schon seit einer Reihe von Monaten in völlig befriedigender Weise zu meinen Untersuchungen.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 294. 1874.

Indem ich nunmehr zur Beschreibung des Apparates übergehe, will ich zunächst erwähnen, dass ich denselben für meine Zwecke als an der Mauer befestigtes Standinstrument construiren liess, dass er aber auch ebensogut, auf einem Stative angebracht, transportabel gemacht werden kann. Wie aus Fig. 9 ersichtlich, ist das Räderwerk *J* vertical gestellt, eignet sich also wegen seiner geringen Ausdehnung in horizontaler Richtung besonders zum Anbringen an der Wand.

Auf zwei in der Wand befestigten eisernen Trägern *A* ist eine starke Metallplatte *B* aufgeschraubt, auf welcher zwei aus Messing hergestellte Träger *C* und *D* stehen, die durch Schrauben mit *B* verbunden sind. Auch sonst ist für die Metalltheile (die stählernen Axen ausgenommen) Messing gewählt.

Der Träger *C* dient als Unterlage für das Räderwerk *J*, auf dem sich der (in der Figur verdeckte) Magnet und Multiplikator *M* erheben. Die letzterwähnten Theile sind im wesentlichen in Uebereinstimmung mit der Kohlrausch'schen Anordnung, nur das erste Triebrad hat einen um die Hälfte grösseren Durchmesser, sodass einer Umdrehung desselben mehr Touren des Magnets entsprechen. Unbedeutende Abänderungen, z. B. betreffs der Bremse, entstehen aus der verticalen Aufstellung.

Eine völlige Abänderung hat die Treibvorrichtung erfahren. Die Axe *E* des ersten Triebrades ragt aus der vorderen Deckplatte des Räderwerkes 13 cm hervor. Auf diese Verlängerung wird mit genau der Axe entsprechender Bohrung eine Rolle *R* von nahe 13 cm Länge und 16 cm Durchmesser geschoben und dann auf die Axe *E* am vorderen Ende ein Zahnrad *Z* aufgesetzt, sodass sich die Rolle nicht verrücken kann. Auf der Aussenfläche der Rolle ist eine Spirallinie von 66 Windungen zur Aufnahme der Schnur *s* eingeschnitten. Die durch ein im Inneren von *R* angebrachtes Bleistück äquilibrirte Kurbel *K* ist fest mit *R* in Verbindung. Das Aequilibriren der Kurbel *K* ist nothwendig, da dieselbe sich mit dem Räderwerk dreht und also durch ihre Schwere bald ein positives, bald ein negatives Drehmoment zu dem

des Treibgewichtes hinzufügen würde. Eine ganz gleiche Rolle R_1 mit Spirallinie und Kurbel K_1 ist mittelst des Trägers D neben R mit paralleler Axe angebracht. Auch diese Rolle ist um ihre Axe leicht drehbar. Eine Schnur s ist um diese beiden Rollen in der Art gewunden, dass sie im Punkt O am Ende der Spirallinie auf R beginnt, dann über die lose Rolle r läuft und im Punkte O_1 , dem Anfang der Spirallinie auf R_1 , endigt. Die Breite der Schnurwindungen auf R und R_1 zusammengenommen geben die Länge der Rollen.¹⁾ Vom Bügel der losen Rolle geht eine zweite Schnur s_1 über zwei in der Nähe der Decke in der Mauer befestigte Rollen r_1 , welche an ihrem Ende das treibende Gewicht P trägt. In beiden über die lose Rolle gehenden, parallelen Schnurtheilen s finden die Zugkräfte $\frac{1}{2}P$ statt, welche die beiden Rollen R und R_1 in entgegengesetzter Richtung zu drehen streben. Um dies zu verhindern, greifen zwei Sperrkeile l und l_1 in die Zahnräder Z und Z_1 ein (l_1 und Z_1 sind nicht sichtbar, da sie an der Rückseite von R_1 sich befinden). Zahnrad z ist in fester Verbindung mit der Axe E des ersten Triebrades, der zugehörige Sperrkeil l mit R ; Z_1 dagegen sitzt auf der Rolle R_1 auf, während der zugehörige Sperrkeil l_1 am Träger D befestigt ist.

Löst man die Hemmvorrichtung am Magnet aus, dann treibt die an der Rolle R wirkende Kraft $\frac{1}{2}P$ mittelst des Sperrkeiles l das Räderwerk. Bis das Gewicht die bei mir vorhandene Fallhöhe von 3 m durchlaufen hat, verstreichen bei einer Tourenzahl des Magnets = 100 in der Secunde circa drei Minuten, eine Zeit, in der eine Widerstandsbestimmung leicht gemacht werden kann. Nun lässt sich das Gewicht mit der Rolle R wieder aufziehen, sodass zu diesem Zwecke die zweite Rolle nicht nöthig wäre.

Das Gewicht lässt sich aber auch mit Hülfe der Rolle R_1 aufziehen, welche dann benutzt wird, wenn der Apparat nach Ablauf des Gewichtes constant weitergehen soll; denn beim Aufziehen von R würde der Mechanismus stehen bleiben.

1) In der Figur ist der Lauf der Schnur s nur durch wenige Windungen schematisch dargestellt.

Mit Benutzung der Rolle R_1 zum Aufziehen läuft der Inductor offenbar so lange, bis die ganze Schnur von R auf R_1 abgewickelt worden ist, was bei meinem Exemplar bei 100 Umdrehungen des Magnets in der Secunde ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde dauert. Es ist aus der Figur ersichtlich, dass während des Aufziehens durch R_1 der Gang des Inductors keine Aenderung erleiden kann.

Ist die ganze Schnur auf R_1 abgewickelt, so löst man den (in der Figur unsichtbaren) Sperrkeil l_1 aus und windet durch gleichzeitiges Umdrehen der beiden Kurbeln im selben Sinne die Schnur wieder auf die Rolle R zurück. Diese Operation könnte unbequem erscheinen, kommt aber nur selten, wenigstens bei Widerstandsbestimmungen, vor, da in diesem Falle meist das einmalige Herabsinken des Gewichtes genügt, und also, wie beim älteren Exemplar, nur eine Rolle R gebraucht wird.

Das bei 100 Touren des Magnets pro Secunde nöthige Treibgewicht ist ungefähr $P = 3,5$ kg. Natürlich könnte man das Instrument auch transportabel machen durch Anbringung auf einem Stativ. Dabei käme die lose Rolle r unter die beiden R und R_1 zu liegen, an der dann direct das Treibgewicht hängen würde; weiter müsste die Bodenplatte für die Anordnung durchlöchert sein. Bei der in diesem Falle kaum zu überschreitenden Fallhöhe von 1,5 m würde die Fallzeit des Gewichtes zu klein werden. Wollte man die oben angegebenen Fallzeiten auch hier bekommen, dann brauchte man nur die Rollendurchmesser halb, das Treibgewicht doppelt so gross zu machen.

Die Verringerung des Rollendurchmessers in Verbindung mit Verlängerung der Rollenaxe ist auch das Mittel, um die oben angegebenen Zeiten, falls sie nicht genügen sollten, zu vergrössern.

Eine Hauptbedingung, die der Apparat zu erfüllen hat, nämlich völlig constanter Gang, ist theoretisch nicht erfüllt, denn die beiden über die lose Rolle laufenden Schnurtheile s, s' sind anfangs parallel, mit dem Ablaufen der Windungen von R aber dreht sich die Rolle r etwas, und die Fäden haben oben bei r einen kleineren Abstand, als zwischen R und R_1 .

deshalb muss der in den beiden Schnurtheilen herrschende Zug allmählich wachsen, allein die Zunahme ist selbst für die tiefste Stellung des Gewichtes verschwindend. Für die an meinem Apparat auftretenden Dimensionen verhalten sich die Zugkräfte bei höchster und tiefster Stellung des Gewichtes wie 1:1,000 000 5, wie eine einfache Rechnung ergibt.

Eher wäre es denkbar, dass die Schnüre bei verschiedener Stellung des Treibgewichtes durch ihr eigenes Gewicht eine merkliche Aenderung der Zugkraft ausüben könnten, da das Treibgewicht klein ist; allein eine einfache Betrachtung zeigt, dass sich bei meiner Anordnung dieser Einfluss vollständig heraushebt.

München, Ende Januar 1887.

**XI. Erwidernng auf die Bemerkungen
des Herrn Boltzmann zu meiner Kritik zweier
Aufsätze von Hertz und Aulinger;
von H. Lorberg in Strassburg.**

In dem Aufsatz: „Bemerkung zu dem Aufsätze des Hrn. Lorberg über einen Gegenstand der Electrodynamik“ hat Hr. Boltzmann¹⁾ meine Kritik²⁾ zweier Aufsätze von Hertz³⁾ und Aulinger⁴⁾ einer Antikritik unterzogen. Dieser Aufsatz veranlasst mich zu einigen Bemerkungen, welche vielleicht zur Beseitigung gewisser Missverständnisse dienen können, zu denen sowohl der erwähnte, wie auch mein eigener früherer Aufsatz möglicherweise Anlass geben könnten. Zunächst eine allgemeine Bemerkung, um den Zusammenhang des Folgenden nicht zu unterbrechen. Hr. Boltzmann sagt (p. 600): „Da ein veränderlicher Strom (z. B. ein veränderliches Solenoid) auf einen electrostatisch geladenen Körper

1) Boltzmann, Wied. Ann. 29. p. 598. 1886.

2) Lorberg, Wied. Ann. 27. p. 666. 1886.

3) Hertz, Wied. Ann. 23. p. 84. 1884.

4) Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 119. 1886.

ponderomotorisch wirkt, so übt nach dem Princip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung auch umgekehrt ein electrostatisch geladener Körper auf ein veränderliches Solenoid eine ponderomotorische Rückwirkung aus“, und derselbe Schluss kehrt mehrfach wieder. Nun ist aber das Princip der Reaction bei den electrodynamischen Wirkungen durchaus nicht selbstverständlich; nach dem Clausius'schen Grundgesetz der Electrodynamik z. B. gilt es nicht; nach diesem ist die electromotorische Kraft eines geschlossenen und ruhenden, veränderlichen Stromes, also auch seine ponderomotorische Kraft auf einen electrostatisch geladenen Körper, dieselbe wie nach dem Weber'schen Grundgesetz, dagegen die ponderomotorische Kraft ruhender freier Electricität auf ein ruhendes, constantes oder veränderliches Stromelement ist $= 0$. Ich will mich indessen im Folgenden der Annahme anschliessen, dass das Princip der Reaction gültig sei.

In Bezug auf meine Kritik der Schlussweise von Hertz sagt Hr. Boltzmann (p. 598): „Hr. Lorberg erinnert zunächst, dass diesen Betrachtungen noch eine Annahme zu Grunde liegt, welche weder Hr. Aulinger, noch Hr. Hertz explicit erwähnt haben. Diese Annahme besteht darin, dass die electricischen Kräfte, welche die Inductionsströme erzeugen, nicht blos im Stande sind, electromotorisch, sondern auch ebensovoll ponderomotorisch zu wirken. Diese ponderomotorische Wirkung ist so klein, dass sie bisher allerdings nicht experimentell beobachtet wurde; allein es schien mir und offenbar auch Hrn. Hertz ganz selbstverständlich, dass ein geschlossenes Solenoid, wenn darin die Stromstärke ansteigt oder abnimmt, nicht nur in einem geschlossenen Leitungsdraht, welcher seine Mittellinie umfasst, einen Inductionsstrom erzeugt, sondern auch auf eine electrostatisch geladene Kugel ponderomotorisch wirkt, überhaupt dass alle electricischen Kräfte, welche Inductionsströme erzeugen, auch ebenso gut auf electrostatisch geladene Körper ponderomotorisch zu wirken im Stande sind. Es soll dies als die Annahme X bezeichnet werden“. Nach diesen Worten könnte es scheinen, als ob ich die Schlussweise von Hertz und Aulinger auf jene Annahme X zurückgeführt und die letztere bestritten

hätte; das ist indessen durchaus nicht der Fall. Dass ein „Magnetstrom“ oder ein veränderliches geschlossenes Solenoid auf eine electrostatisch geladene Kugel (oder, wie Hr. Boltzmann weiter unten sagt, eine geladene Franklin'sche Tafel) ponderomotorisch wirkt, weil in diesem Falle die ponderomotorische Kraft mit der electromotorischen identisch ist, und dass daher, falls das Princip der Reaction gültig ist, auch umgekehrt freie Electricität auf ein veränderliches Solenoid ponderomotorische Kräfte ausübt, ist mir ebenso selbstverständlich wie Hrn. Boltzmann; ein Zweifel daran wäre um so weniger gerechtfertigt, als ich ja gerade den Aulinger'schen Nachweis verallgemeinert habe, dass nach dem Weber'schen Grundgesetz eine electrostatisch geladene Kugel auf einen veränderlichen Strom (also auch umgekehrt) eine ponderomotorische Kraft ausübt — was übrigens längst als eine Folge aus dem Weber'schen Grundgesetz anerkannt ist und sich nicht bloß aus diesem, sondern einfach aus dem Begriff von electromotorischer Kraft in Verbindung mit dem Princip der Reaction ergibt. Dass, wie Hr. Boltzmann p. 600 sagt, das Potential der electrischen Kräfte der Induction eines veränderlichen Magnetringes eine genau ebenso reelle physikalische Bedeutung hat, wie das der electromagnetischen und electrodynamischen Kräfte, und dass dasselbe auch „in einem Leiter Influenzwirkungen hervorbringen kann“, habe ich, soweit es sich um das Potential der auf einen einzelnen Punkt oder einen electrostatisch geladenen Körper wirkenden Kräfte handelt, ausdrücklich in den Worten ausgesprochen (p. 667): „Da die Componenten der electromotorischen Kraft solcher Magnetströme (ergänze: auf einen Punkt) die Form von Magnetkräften haben, so lassen sie sich analog als die Differentialquotienten des Potentials von durch die Magnetringe begrenzten electrischen Doppelschichten darstellen“. Der von Hrn. Boltzmann p. 599 angegebene Versuch würde, falls wirklich eine volle Aequivalenz von Magneten und electrischen Strömen stattfindet, bei hinreichend feinen Beobachtungsmitteln unzweifelhaft ein positives Resultat geben, dasselbe würde aber für die vorliegende Frage nach meiner Ansicht ohne Bedeutung sein. Denn

was ich bestritten habe, und was, soviel ich sehe, den Kern der Annahme von Hertz und Aulinger bildet, ist das, dass ein veränderliches Solenoid oder ein erlöschender Ringmagnet in jeder Hinsicht als etwas einer Franklin'schen Tafel oder überhaupt einem electrostatisch geladenen Körper Analoges zu betrachten sei; wenn man den Magnetring in der Rechnung durch diejenige electriche Doppelschicht, durch welche sich seine electromotorische Kraft unzweifelhaft ausdrücken lässt, ersetzt, so wird er doch damit noch nicht in Wirklichkeit zu einer Franklin'schen Tafel hinsichtlich der Wirkung, welche er von einem anderen Magnetring erfährt. Ich habe das (p. 668) in den Worten ausgesprochen: „Die — im rein mathematischen Sinne genommene — Resultirende der Kräfte eines veränderlichen Stromes (z. B. eines veränderlichen Magnetringes r) auf eine electriche Doppelschicht δ besitzt allerdings ein Potential; aber dieses Potential hat durchaus keine analoge Bedeutung, wie das Potential zweier magnetischen Doppelschichten, es scheint mir im Gegentheil gar keine physikalische Bedeutung zu besitzen“. Diese Behauptung muss ich im vollen Umfange aufrecht erhalten und kann daher dem Schlusse von Hertz (p. 88): „Das so bestimmte Potential ist von gleicher Form, wie dasjenige electriche Ströme aufeinander, es wird also auch gleiche Wirkungen bedeuten,“ keine Beweiskraft zugestehen; — natürlich unter der Voraussetzung, dass nicht etwa (wie das von Hertz in der That nicht geschieht) noch eine ausdrückliche Hypothese hinzugefügt wird, durch welche jenes Potential die Bedeutung des Potentials einer ponderomotorischen Kraft erhält. Ich habe jene Behauptung zunächst nur auf die von r auf δ ausgeübten Kräfte bezogen, denn diese sind ihrem Begriffe nach electromotorische, und die an die Stelle eines anderen Magnetringes ρ gesetzte electriche Doppelschicht δ , als ein electrostatisch geladener Körper betrachtet, ist eine blosse mathematische Fiction. Allerdings besitzt jenes Potential noch eine zweite Bedeutung, es ist nämlich zugleich das Potential der von δ auf r ausgeübten ponderomotorischen Kräfte, welche nach dem Princip der Reaction in der That vorhanden sein würden, falls eine

solche Doppelschicht δ wirklich existirte (es sind dies die von Aulinger für einen speciellen Fall aus dem Weber'schen Grundgesetz berechneten Kräfte); aber auch in diesem Sinne würde das Potential doch nur dann eine reelle physikalische Bedeutung haben, wenn eine solche fictive Doppelschicht δ , durch welche man die electromotorischen Kräfte von ρ ersetzt denken kann, wirklich vorhanden wäre, oder, was dasselbe ist, wenn ρ auch hinsichtlich der etwaigen von ihm auf r ausgeübten ponderomotorischen Kräfte durch δ ersetzt werden könnte. Dies nimmt Hertz, soweit ich seine Schlussweise verstehe, stillschweigend an; Aulinger und Boltzmann dagegen betrachten es ganz richtig als eine Hypothese, welche sie auf das Boltzmann'sche Princip zurückführen; wenn daher Hr. Boltzmann (p. 601) sagt: „Gerade dieser letztere Schluss (von der Wirkung, welche ein veränderliches Solenoid auf einen electrostatisch geladenen Körper und umgekehrt ausübt, auf die ponderomotorische Kraft zweier veränderlicher Solenoide auf einander) scheint mir aber aus dem Princip der lebendigen Kräfte in keiner Weise zu folgen und überhaupt nicht möglich zu sein ohne das von mir aufgestellte Princip, dass in einem Raume alle electrischen und magnetischen Kräfte gegeben sind, sobald in jedem Punkte die electrostatische Kraft und die Kraft auf einen ruhenden und unveränderlichen Magnetpol gegeben ist“, so stimme ich damit insofern völlig überein, als ich zugebe, dass, falls das Boltzmann'sche Princip richtig ist, aus demselben in der That eine ponderomotorische Kraft zwischen zwei veränderlichen Solenoiden oder Magnetringen folgen würde. In der Darstellung, welche ich von der Schlussweise des Hrn. Aulinger gegeben habe, tritt, wie ich mich jetzt nach nochmaliger Durchsicht der von demselben angewandten Beweisführung überzeugt habe, dieser Punkt nicht mit genügender Klarheit hervor.

Aber selbst wenn man hiernach das von Hrn. Hertz sogenannte Potential zweier veränderlicher Ströme aufeinander, d. h. das Potential der hinsichtlich ihrer electromotorischen Kräfte äquivalenten electrischen Doppelschichten, als das Potential von zwischen ihnen wirkenden neuen pondero-

motorischen Kräften betrachtete, so würden doch eben diese die neuen Hertz'schen Magnetkräfte sein, und die weiteren hieraus nach dem Princip der Energie abgeleiteten Kräfte (die Kräfte 6) meines Aufsatzes) müssten, scheint mir, nicht Magnetkräfte, sondern electromotorische Kräfte sein. Hr. Hertz sagt darüber (p. 94 und 95): „Die electrischen Kräfte magnetischer Ströme“ (nachher allgemeiner: „veränderlicher electrischer Ströme“) „lassen sich in der Form von Magnetkräften darstellen; sind sie also nicht constant, so werden uns dieselben Betrachtungen, welche uns aus dem gewöhnlichen Potential electrischer Ströme die gewöhnlichen electromotorischen Kräfte folgern liessen (d. h. das Princip der Energie), aus jenem neuen Potential neue magnetische Kräfte von derselben Form schliessen lassen“. Nach der Analogie müsste man, scheint mir, mittelst des Principes der Energie schliessen, dass, wenn die neue ponderomotorische Kraft zwischen zwei veränderlichen Strömen sich durch Bewegung oder Intensitätsänderung verändert, dies Anlass zu neuen electromotorischen Kräften gäbe; falls die zwei Ströme veränderliche geschlossene Solenoide (Magnetströme) sind, würden diese Kräfte allerdings mit magnetomotorischen äquivalent sein, immerhin aber würden sie nach der Ampère'schen Hypothese electromotorische sein und könnten nicht zu Magnetkräften, d. h. zu auf feste Magnetpole oder auf electrische Ströme wirkenden ponderomotorischen Kräften, als gleichartig addirt werden.

Weiter sagt Hr. Boltzmann (p. 600): „Ich glaube aber, dass Hr. Lorberg durchaus Unrecht hat, wenn er behauptet, dass ausser der Annahme *X* zum Beweise der von Hrn. Hertz erschlossenen Wechselwirkung erlöschender Ringmagnete nur mehr das Princip der lebendigen Kraft erforderlich sei“. Hier scheint mir einmal eine Verwechselung der ponderomotorischen Kräfte erlöschender Ringmagnete oder allgemeiner veränderlicher electrischer Ströme mit den von Hrn. Hertz aus diesen erst wieder mittelst des Principes der Energie abgeleiteten Kräften 6) meines Aufsatzes vorzuliegen. Ferner enthält der Satz insofern einen Irrthum, als ich, wie schon oben erwähnt, jene Annahme *X* durchaus nicht bestritten,

dagegen gerade (p. 669) behauptet habe, dass das Princip der Energie ohne eine besondere Hypothese, durch welche die electromotorischen Kräfte 5) veränderlicher Ströme zu ponderomotorischen gemacht werden, zur Ableitung der Kräfte 6) aus denselben nicht genügend sei, da electromotorische Kräfte keine äussere oder mechanische, sondern nur innere oder Stromarbeit leisten, deren Aequivalent die erzeugte Wärme ist. Ausserdem scheint Hr. Boltzmann nicht beachtet zu haben, dass jene Behauptung über die Anwendbarkeit des Principes der Energie nicht von mir, sondern von Hrn. Hertz herrührt, dessen Schlussweise ich (p. 667) kurz recapitulirt habe; ob die Behauptung des Hrn. Hertz, die Kräfte 3) meines Aufsatzes (die gewöhnlichen Inductionskräfte) liessen sich aus den Kräften 2) (den Magnetkräften eines Stromes) lediglich mittelst des Principes der Energie ableiten, richtig ist, hatte ich dabei keinen Anlass zu untersuchen, da es mir nur darauf ankam, nachzuweisen, dass sich nicht auf dieselbe Weise die Kräfte 6) aus den Kräften 5) ableiten lassen. Dass, um einen derartigen Analogieschluss zu rechtfertigen, der Kernpunkt vielmehr, wie Hr. Boltzmann p. 601 bemerkt, darin liegt, aus den Kräften 5) zwischen einem veränderlichen Strome und einem electrostatisch geladenen Körper zuerst die zwischen zwei veränderlichen Strömen wirkenden (möglicherweise auch ponderomotorischen) Kräfte in ähnlicher Weise abzuleiten, wie man aus den Magnetkräften eines Stromes die ponderomotorischen Kräfte zwischen zwei Strömen ableitet, darin stimme ich mit Hrn. Boltzmann völlig überein.

Strassburg, im Januar 1887.

XII. Zur Polbestimmung der Influenzmaschine; von Otto Mund in Dresden.

Bringt man die gewöhnlichen kugelförmigen Electroden einer in Action befindlichen Influenzmaschine ohne Leydener Flasche in einen gewissen, meist zwischen $\frac{1}{2}$ und 2 cm gelegenen gegenseitigen Abstand, so erscheinen die zwischen den Polen übergehenden violetten Funkenfäden an dem einen Ende begrenzt durch eine 1 bis 2 mm lange, weisse, hellleuchtende Strecke, welche stets auf der Seite des positiven Poles gelegen ist.

Da die Erscheinung auch bei hellstem Tageslichte deutlich erkennbar ist, so bietet sie ein überaus einfaches Mittel, um jederzeit sich über die Lage der Pole zu orientiren.

Trotz eifrigen Suchens in der einschlägigen Literatur ist es mir nicht gelungen, eine Beschreibung der in Rede stehenden Erscheinung, welche man vielleicht als „positive Leuchtstrecke“ des Funkens bezeichnen könnte, aufzufinden. Aber selbst wenn mir eine darauf bezügliche Notiz entgangen wäre, so deuten doch die zum Theil recht umständlichen Polbestimmungsmethoden, welche noch in neuester Zeit z. B. von Stein und Voss angegeben worden sind, darauf hin, dass die praktische Brauchbarkeit der „positiven Leuchtstrecke“ zur Polbestimmung der Influenzmaschine in weiteren Kreisen noch unbekannt ist.

Auf die näheren Bedingungen, unter welchen die Erscheinung auftritt, einzugehen, ist hier nicht der Ort. Erwähnt sei nur, dass es für ihr Zustandekommen völlig gleichgültig ist, ob beide Pole isolirt oder einer von ihnen zur Erde abgeleitet ist. Zwischen Spitzen fehlt die positive Leuchtstrecke ebenso wie bei nicht metallischen Electroden.

Steht der einen kugelförmigen Electrode eine metallene Scheibe gegenüber, so tritt die Leuchtstrecke nur dann auf, wenn die Kugel dem positiven Pole entspricht.

XIII. Einige kleine Nachträge und Berichtigungen; von Ludwig Boltzmann in Graz.

Auf p. 602 meiner Abhandlung über einen Gegenstand der Electrodynamik¹⁾ ist Zeile 7—10 unrichtig stilisirt. Es soll dort heissen, „dass unter Annahme der Ampère'schen Theorie des Magnetismus sämtliche electrischen Kräfte in einem Raume bestimmt sind, sobald daselbst die auf beliebige ruhende und mit constanter Geschwindigkeit strömende electrische Massen wirkenden Kräfte gegeben sind“.

Dass die daselbst als Annahme X bezeichnete Hypothese den Thatsachen entsprechen müsse, hat schon vor längerer Zeit Lippmann²⁾ aus dem Versuche Rowland's³⁾, dass ein bewegter electrischer Körper electrodynamisch wirkt, erschlossen. Endlich sei mir gestattet, zu bemerken, dass die Rechnungen Hrn. Aulinger's⁴⁾ eine Bestätigung durch die Abhandlung Hrn. Budde's⁵⁾ gefunden haben. Letzterer betrachtet das Solenoid als unveränderlich und berechnet das gesammte Stossmoment, welches darauf wirkt, wenn die Ladung der Kugel von Null bis zu ihrem Endwerthe anwächst. Dies ist nach Hrn. Aulinger's Bezeichnung:

$$\int D_y dt = - \frac{2\pi q^2}{3vR} E_{\text{mech}} i_{\text{magn}}.$$

Da $2\pi q^2 i_{\text{magn}}$ das magnetische Moment N des Kreisstroms, $E_{\text{mech}}:R$ das Potential V im Innern der Kugel und $v=1:\sqrt{k}$ ist, so stimmt diese Formel vollkommen mit derjenigen, welche Hr. Budde in dem von ihm betrachteten Falle findet.

Ich wurde durch eine anonyme Zuschrift aus Edinburgh darauf aufmerksam gemacht, dass Joule⁶⁾ schon vor Krönig von dem Kunstgriffe, den auch ich⁷⁾ benutzte, Gebrauch

1) Boltzmann, Wied. Ann. p. 29. p. 598. 1886.

2) Lippmann, c. r. 89. 21. Juli 1879.

3) Helmholtz, Berl. Ber. 1876.

4) Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 119. 1886.

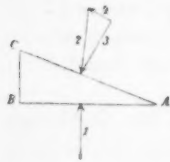
5) Budde, Wied. Ann. 29. p. 488. 1886.

6) Joule, Phil. Mag. (4) 14. p. 211. 1857.

7) Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 291. 1884.

machte, bei Berechnung des Gasdruckes je ein Drittel der Molecüle in drei senkrechten Richtungen fliegend zu denken. Ich constatiere das gerne, ohne den Wunsch zu hegen, zu dem von Hrn. Clausius schon vor Jahrzehnten abgeschlossenen Prioritätsstreit bezüglich der Entdeckung der kinetischen Gastheorie weitere Beiträge zu liefern. Der eben genannte ohne einen besonderen Beweis seiner Erlaubtheit natürlich nicht streng beweisende Kunstgriff kann in meiner Abhandlung folgendermassen durch eine exacte Schlussfolgerung ersetzt werden.

Ich habe dort gezeigt, dass die gesammte Energie der Strahlen, welche die Flächeneinheit unter einem Winkel treffen, der zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, oder unter diesem Winkel von ihr reflectirt werden, $g = \psi(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta$ ist. Nach Maxwell's Anschauung versetzt ein Bündel paralleler Lichtstrahlen den Aether in den Zustand eines einseitig in der Strahlenrichtung gepressten elastischen Körpers. Der Druck auf die Flächeneinheit senkrecht zur Strahlenrichtung ist gleich g , wobei g die in der Volumeinheit in Form von Strahlung enthaltene Energie ist. Es sei AC der Durchschnitt der Flächeneinheit und es mögen die oben besprochenen Lichtstrahlen schief in der Richtung des Pfeiles (1) darauf fallen. Ihr Normaldruck auf diese Fläche heisse λ . Construiren wir uns



in dem als einseitig gepressten elastischen Körper gedachten Aether ein rechtwinkliges Prisma, dessen Durchschnitt ABC sei. Die Fläche AB vom Flächeninhalte $\cos \vartheta$ stehe senkrecht auf der Richtung der Lichtstrahlen; erleide also den Druck $g \cos \vartheta$; alle anderen Flächen sind parallel den Lichtstrahlen; erleiden also keinen Druck bis auf AC vom Flächeninhalte eins, welches im ganzen eine gleiche entgegengesetzte Kraft (Pfeil 2) erfahren muss, die wir in eine tangentielle Kraft $g \sin \vartheta \cos \vartheta$ (Pfeil 4) und eine normale $g \cos^2 \vartheta$ (Pfeil 3) zerlegen können. Letztere ist die oben mit λ bezeichnete Grösse. Substituiren wir für g seinen Werth und integriren bezüglich ϑ von Null bis $\pi/2$, so erhalten wir für den Gesamtdruck aller Strahlen den Werth: $(1/3) \cdot \psi(\vartheta)$.

XIV. *Ueber die Einwände von Hrn. R. T. Glazebrook gegen meine optischen Arbeiten;
von W. Voigt.*

In seinem „Report on optical Theories“ (London 1886) erhebt Hr. Glazebrook einige Bedenken gegen die von mir vertretene optische Theorie. Obgleich die meisten von ihnen in meinen Arbeiten im voraus erledigt sind, und dies von Hrn. Glazebrook, der einen umfassenden Ueberblick aller neueren Theorien gibt, wohl in erklärlicher Weise nur übersehen ist, glaube ich doch wegen der höchst bedeutsamen Stelle¹⁾, an welcher sich sein Bericht befindet, eine kurze Widerlegung geben zu müssen.

1) Hr. Glazebrook beanstandet, dass ich die Amplituden der Körpermoleculé verschwindend klein annehme.²⁾ Der Grund für diese Annahme ist aber die von mir bewiesene Thatsache³⁾, dass bei merklichen Amplituden der ponderablen Theile entgegen der Beobachtung neben der Lichtwelle in ponderablen Körpern eine Art von Schallwelle auftritt, welche sich im allgemeinen von der ersteren räumlich sondert und also lebendige Kraft entführt. Ferner habe ich bei der Behandlung der absorbirenden Medien ein weiteres Argument für die nicht merklichen Amplituden der ponderablen Massen geltend gemacht.⁴⁾ Endlich entspricht die Annahme der allgemein adoptirten Anschauung über die ganz unmerkliche Dichte des Aethers gegenüber der der ponderablen Körper.⁵⁾

2) Hr. Glazebrook beanstandet das von mir sogenannte Kirchhoff'sche Princip.⁶⁾ Er sagt in dieser Hinsicht: „Der Aether ist ein continuirliches Medium, und daher müssen die Oberflächenbedingungen der Elasticitätstheorie

1) Glazebrook, Publication der British Association for the Advancement of Science. 1886.

2) Glazebrook, Report p. 249.

3) W. Voigt, Wied. Ann. **20**. p. 447. 1883.

4) W. Voigt, Wied. Ann. **23**. p. 555. 1884.

5) W. Voigt, Wied. Ann. **19**. p. 883. 1883.

6) Glazebrook, Report. p. 249.

auf ihn einfach angewandt werden.“ Hiergegen habe ich schon früher folgendes geltend gemacht.¹⁾

Sei q_{hk} ein Grenzelement zwischen dem Körper h und dem Körper k , die beide ponderable Masse und Aether enthalten mögen. Construire man über diesem Grenzelement nach beiden Medien hin einen sehr niedrigen Cylinder und stelle für denselben die Gleichgewichtsbedingungen auf. Kräfte, die mit dem Volumenelement proportional sind, geben nichts Merkliches; es bleiben nur die mit q_{hk} proportionalen, und zwar parallel der X -Axe $X_{nh} + X_{nk}$ — die inneren elastischen Kräfte des Aethers —, $A_{nh} + A_{nk}$ — die Wirkung der ponderablen Materie in h auf den Aether in h , der an q_{hk} anliegt, ebenso in k auf den Aether in k (Kräfte analog den Capillarkräften einer Flüssigkeit) —, endlich $A_{hk} + A_{kh}$ — die Wirkung der Materie in h auf den Aether in k und umgekehrt (Kräfte nach Art der Capillarkräfte zwischen zwei Flüssigkeiten). Es gilt demnach, wenn man die Dichte des Aethers constant nimmt:

$$X_{nh} + X_{nk} + A_{nh} + A_{nk} + A_{hk} + A_{kh} = 0,$$

ebenso zwei weitere Gleichungen. Aber diese nützen nichts für das optische Problem. Kann man auch annehmen, dass A_{nh} und A_{nk} vollständig gegeben sind²⁾, so ist doch A_{hk} und A_{kh} unbekannt. Nur für unkrystallinische Medien kann man aus Symmetrierücksichten unter Umständen für die der Grenze parallelen Componenten den Werth Null schliessen.³⁾

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 699. 1883; dort ist in einen Buchstaben zusammengezogen, was ich hier in $A_{nh} + A_{nk} + A_{hk} + A_{kh}$ zerlegt habe. Die oben erörterten Verhältnisse dürften Hrn. Glazebrook entgangen sein. Offenbar geht Hr. Glazebrook bei seiner Prüfung der optischen Theorien von der Ansicht aus, dass die (Jamin'sche) elliptische Polarisation eine nothwendige Begleiterin jeder Reflexion sei und betrachtet Theorien, welche sie als secundär auffassen, von vorn herein als unhaltbar. Aber das ist gegenwärtig, wo jene Frage noch völlig unentschieden ist, ein unberechtigtes Vorurtheil.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 879. 1883.

3) Es ist z. B. $B_{hk} + B_{kh} = 0$ für den Fall, dass auf die mit der XY -Ebene zusammenfallende Grenze zweier unkrystallinischer Medien eine ebene Welle auffällt, deren Normale in der XZ -Ebene liegt.

Es bedarf also einer anderen Grenzbedingung, und eben das Princip der Energie, von dem ich überall ausgegangen bin, hat mich auf die allgemeinere Fassung dieser Bedingung geführt, welche in speciellerer Weise zuerst Kirchhoff ohne Begründung eingeführt hat.¹⁾ Verlässt man das Princip der Energie nicht, so ist auch diese Grenzbedingung in allgemeinsten Form unerlässlich.

3) Hr. Glazebrook beanstandet, dass in dem Kirchhoff'schen Princip der hydrostatische Druck (l) nicht auftritt.²⁾ Derselbe ist in unkrystallinischen Medien bei ebenen transversalen Wellen identisch Null; in den Grenzbedingungen für krystallinische Medien habe ich ihn eingeführt.³⁾

4) Hr. Glazebrook beanstandet meine Grenzbedingung für die Verschiebungscomponente normal zur Grenze.⁴⁾

Die Sache liegt folgendermassen. Bezeichnet m_h, m_k die Dichtigkeit, w_h, w_k die Verrückungscomponente normal zur Grenze für beide Medien, so gilt die Grenzbedingung:

$$m_h w_h = m_k w_k$$

nur, wenn die ponderablen Molecüle verschwindend klein gegen ihre Abstände sind, und wirklich aller Aether sich an der Bewegung theilnimmt. Ich habe sie daher von allem Anfang nur mit Vorbehalt eingeführt.⁵⁾

Die Anwendung zeigte, dass das Kirchhoff'sche Princip mit der obigen Form in Widerspruch tritt und eine andere Form verlangt, die neben den obigen Gliedern andere enthält, welche ausschliesslich von denjenigen Kräften abhängen, die bei der Verschiebung eines Volumenelementes Aether im Ganzen, d. h. ohne Deformation erregt werden. Diese Form habe ich bei jedem einzelnen Problem zunächst abgeleitet, um grösste Allgemeinheit zu wahren.⁶⁾ Da aber die Beobachtung es zu gestatten, ja zu fordern scheint, und die einfachere Form der Grenzbedingung an sich plausibel ist, so

1) W. Voigt, *ib.* p. 901.

2) Glazebrook, *Report* p. 239.

3) W. Voigt, *Wied. Ann.* **24.** p. 158. 1885.

4) Glazebrook, *Report* p. 241.

5) W. Voigt, *Wied. Ann.* **19.** p. 698 u. 900. 1883.

6) W. Voigt, *Wied. Ann.* **19.** p. 904. 1883; **23.** p. 116. 1884 u. s. f.

habe ich schliesslich überall jene Kräfte gleich Null gesetzt, auch der Anschaulichkeit halber $m_h = m_k$ genommen.

Damit ist das, was Hr. Glazebrook die „effective Dichtigkeit“ des Aethers nennt, für alle Körper gleich geworden. Hieran knüpft der folgende Einwand an.

5) Hr. Glazebrook ist der Ansicht, dass, nachdem die Theorien von Lord Rayleigh und Lorenz gezeigt haben, dass die Hauptursache der Reflexionserscheinungen die Verschiedenheiten der „effectiven Dichtigkeit“ in verschiedenen Medien sei, eine Theorie nicht haltbar ist, welche dieselben gleich Null setzt.¹⁾

Dagegen muss ich hervorheben, dass der Prüfstein einer Theorie nur die Beobachtung sein kann, nicht eine andere Theorie; ein Widerspruch mit der Beobachtung findet aber bei der von mir vertretenen Theorie nicht statt.

6) Meine sämtlichen Untersuchungen über absorbirende Medien weist Hr. Glazebrook mit dem Hinweis auf ein Resultat Lord Rayleigh's zurück, dass Ausdrücke von der Form:

$$\frac{\partial^{2n+1} \zeta}{\partial t^{2n+1}}$$

zur Erklärung der betreffenden Erscheinungen nicht brauchbar sind.²⁾ Er übersieht dabei, dass das Princip der Energie gar nicht auf solche Formen führt, und ferner auch, dass neben den aus oben erörterten Gründen fortgelassenen Formen:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} \quad \text{auf} \quad \frac{\partial^3 \zeta}{\partial t \partial x^2}^3),$$

jene Werthe, die nach Rayleigh unmöglich werden, von mir in zahlreichen Fällen berechnet und immer reell gefunden sind.

Hiermit glaube ich die sämtlichen Einwände Hrn. Glazebrook's widerlegt zu haben.

Göttingen, März 1887.

1) Glazebrook, Report p. 249.

2) Glazebrook, Report p. 197 u. 241.

3) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 108. 1884.